



TESIS-TK185401

## **SINTESIS CARBON-MnO<sub>2</sub> NANOFIBER DENGAN METODE *ELECTROSPINNING***

RIZKA AYU YUNIAR  
02211650012005

DOSEN PEMBIMBING  
Dr. Widiyastuti, S.T, M.T  
Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES  
JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
201



THESIS-TK185401

## **SYNTHESIS OF CARBON-MnO<sub>2</sub> NANOFIBER USING ELECTROSPINNING METHOD**

WRITTEN BY  
RIZKA AYU YUNIAR  
02211650012005

SUPERVISOR  
Dr. Widiyastuti, S.T, M.T  
Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

MASTER DEGREE  
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019

## LEMBAR PENGESAHAN TESIS

### SINTESIS CARBON-MnO<sub>2</sub> NANOFIBER DENGAN METODE ELECTROSPINNING

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister

Teknik (M.T.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

Rizka Ayu Yuniar

NRP. 02211650012005

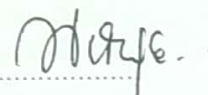
Tanggal Ujian : 17 Januari 2019

Periode Wisuda : Maret 2019

Disetujui oleh:

1. Dr. Widiyastuti, ST., M.T.  
NIP. 197503062002122002

(Pembimbing 1)




2. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.  
NIP. 196702031991021001

(Pembimbing 2)

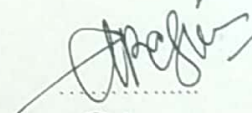
3. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc.  
NIP. 195108041974121001

(Penguji 1)



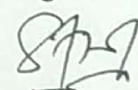
4. Dr. Kusdianto, ST, M.Sc. Eng  
NIP. 197612292009121001

(Penguji 2)



5. Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng.  
NIP. 19730512199903200

(Penguji 3)



Dekan Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, ST., M.T

NIP. 19690507 199512 1 001

## ABSTRAK

Teknologi penyimpanan energi listrik telah banyak berkembang seiring meningkatnya kebutuhan manusia terhadap perangkat elektronik portabel dan berkembangnya kendaraan bertenaga listrik, salah satunya yaitu superkapasitor. Material yang sering digunakan untuk superkapasitor yaitu karbon aktif dan membutuhkan binder. Namun adanya binder mengurangi kinerja karbon aktif sebagai elektroda. Material alternatif yang dapat digunakan sebagai pengganti karbon aktif adalah *carbon black*. Salah satu jenis *carbon black* yaitu *acetylene black* (AB). AB telah banyak digunakan sebagai bahan tambahan aditif konduktif pada proses preparasi elektroda karena memiliki area spesifik yang luas dan *low density*. Poly (vinyl alcohol) (PVA) memiliki sifat fisis hidrofilik dan polimer semi kristalin. Beberapa keunggulan PVA seperti memiliki *thermal stability* yang baik, *chemical resistance*, properti fisik yang cukup baik dan sangat baik dalam *biocompatibility*. Berdasarkan hal tersebut, PVA sangat menarik untuk dikembangkan sebagai matriks komposit electroactive yang mengandung *acetylene black*. Komposit *carbon nanofiber* PVA/AB dibuat menggunakan teknik *electrospinning*. Pengembangan *carbon nanofiber* lebih lanjut sebagai material elektroda perlu modifikasi dengan penambahan  $MnO_2$  melalui teknik perendaman. Nanofiber yang dihasilkan dari PVA memiliki diameter ~220 nm sedangkan komposit PVA/AB menghasilkan diameter ~280 nm. *Relative humidity* adalah salah satu faktor yang mempengaruhi diameter fiber. *Pretreatment* menggunakan *iodine* berhasil digunakan untuk memepertahankan bentuk fiber setelah karbonisasi. Hasil uji SEM dan XRD menunjukkan bahwa  $MnO_2$  terdepositasi pada *surface area Carbon Nanofiber*. Adanya efek penambahan  $MnO_2$  dapat meningkatkan kapasitansi dari CNF komposit PVA/AB

**Kata kunci:** *Acetylene Black,  $MnO_2$ , Carbon Nanofiber, Electrospinning*

## ABSTRACT

Electric energy storage technology has evolved along with the increasing human need for portable electronic devices and the development of electric-powered vehicles, one of which is supercapacitors. Material that is often used for supercapacitors is activated carbon and requires a binder. But the binder reduces the performance of activated carbon as an electrode. Alternative material that can be used as a substitute for activated carbon is carbon black. One type of carbon black is acetylene black (AB). AB has been widely used as an additive for conductive additives in the electrode preparation process because it has a large and low density specific area. Poly (vinyl alcohol) (PVA) has physical properties of hydrophilic and semi-crystalline polymers. Some of the advantages of PVA are having good thermal stability, chemical resistance, good physical property and excellent biocompatibility. Based on this, PVA is very interesting to be developed as an electroactive composite matrix containing acetylene black. PVA / AB composite carbon nanofiber is made using electrospinning techniques. Further development of carbon nanofiber as an electrode material needs modification with the addition of  $\text{MnO}_2$  through immersion techniques. The nanofiber produced from PVA has a diameter of  $\sim 220$  nm while the PVA / AB composite produces a diameter of  $\sim 280$  nm. Relative humidity is one of the factors that affect fiber diameter. Pretreatment using iodine was successfully used to maintain the shape of the fiber after carbonization. The results of SEM and XRD test showed that  $\text{MnO}_2$  was deposited on the Carbon Nanofiber surface area. The effect of adding  $\text{MnO}_2$  can increase the capacitance of the PVA / AB composite CNF

Key word: Acetylene Black,  $\text{MnO}_2$ , Carbon Nanofiber, Electrospinning

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur kehadiran Allah SWT karena atas berkat Rahmat dan karunia-Nya, penulis dapat menyelesaikan Laporan Tesis yang berjudul **“SINTESIS CARBON-MnO<sub>2</sub> NANOFIBER DENGAN METODE ELECTROSPINNING”** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya. Keberhasilan penulisan Laporan Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
2. Ibu Dr. Widiyastuti, S.T., M.T. dan Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng. selaku dosen pembimbing yang senantiasa membimbing dan memberikan masukan kepada kami selama proses penyusunan tugas akhir ini.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc dan Dr. Kusdianto, ST, M.Sc, Eng serta ibu Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng selaku dosen penguji yang senantiasa memberikan saran-saran selama proses penyusunan tugas akhir ini.
4. Bapak dan Ibu Dosen Pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember yang telah memberikan ilmu dan memfasilitasi selama pembelajaran di Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. Teman-teman seperjuangan di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi yang telah memberikan segala support, bantuan dan kerjasamanya.
6. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian proposal skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Akhirnya, kami memohon maaf atas segala kekurangan yang terjadi selama proses penyusunan tugas ini. Semoga tesis ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, Januari 2019

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN TESIS .....	i
ABSTRAK .....	ii
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
DAFTAR ISI .....	v
DAFTAR GAMBAR .....	vii
DAFTAR TABEL .....	viii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	2
1.3 Tujuan Penelitian .....	2
1.4 Manfaat Penelitian .....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....	5
2.1 Carbon Black .....	5
2.1.1 Proses produksi <i>Carbon Black</i> .....	5
2.2 Elektrospinning .....	7
2.2.1 Hubungan Kekekalan .....	11
2.2.2 Instability .....	13
2.3 Polivinyl Alcohol (PVA)/hn .....	16
2.4 Komposit MnO <sub>2</sub> -Karbon .....	20
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	23
3.1. Gambaran Umum Penelitian .....	23
3.2. Bahan Penelitian .....	23

3.3 Prosedur Penelitian .....	23
3.3.1 Tahap Preparasi Larutan Dop.....	23
3.3.3 Stabilisasi dan karbonisasi .....	26
3.4 Karakterisasi Produk .....	28
3.4.1 Karakterisasi dengan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	28
3.4.2 Karakterisasi Morfologi dan Komposisi Produk dengan <i>Scanning Electron Microscopic</i> (SEM).....	28
3.4.3 Uji Performansi Elektrokimia dengan Metode <i>Cyclic Voltametri</i> ...	29
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....	31
4.1 Nanofiber PVA .....	31
4.1.1 Hasil Preparasi Larutan PVA .....	31
4.1.2 Efek Relatif Humidity .....	31
4.1.3 Efek Konsentrasi Larutan PVA .....	33
4.2 Nanofiber komposit PVA/AB .....	34
4.2.1 Hasil preparasi larutan PVA/AB .....	34
4.2.2 Efek Iodine Treatment .....	35
4.2.3 Efek Penambahan MnO <sub>2</sub> .....	37
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	45
5.1 Kesimpulan.....	45
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA .....	ix



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 3. 1 Diagram alir tahap preparasi larutan dop .....	24
Gambar 3. 2 Skema alat preparasi larutan dop .....	24
Gambar 3. 3 Diagram Alir Proses Electrospinning .....	25
Gambar 3. 4 Skema Alat Electrospinning .....	26
Gambar 3. 5 Skema percobaan menggunakan iodine .....	27
Gambar 3. 6 Diagram alir penambahan $\text{KMnO}_4$ .....	27
 Gambar 4. 1 Pembuatan larutan PVA4.1.2 Efek Relatif Humidity .....	31
Gambar 4. 2 Hasil Uji SEM 10 % w/v PVA pada RH : a) 70 %, b) 60 %, c) 50 % .....	32
Gambar 4. 3 Nanofiber mats PVA .....	33
Gambar 4. 4 Hasil Uji SEM nanofiber PVA pada kondisi RH=60 %, Voltage = 10 kV dan pada konsentrasi : a) 5 %, b) 10 %, c) 15 % w/v .....	34
Gambar 4. 5 Hasil Uji SEM komposit PVA 15 % w/v dengan penambahan konsentrasi AB : (a)0%, (b) 5 %, (c) 10 %, (d) 15 % wt berdasarkan berat PVA pada RH= 60 % dan voltage = 10 kV. ....	35
Gambar 4.6 Hasil Uji SEM setelah karbonisasi pada suhu : (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 450 °C pada kondisi $\text{N}_2$ .....	36
Gambar 4. 7 Mekanisme dehidrasi PVA yang diinduksi oleh <i>iodine</i> [25] .....	36
Gambar 4. 8 Skema ilustrasi dehidrasi PVA oleh iodin selama karbonisasi [25] .	37
Gambar 4. 9 Hasil Uji SEM PVA/AB mats : (a) 10 % AB setelah iodine treatment (b) 10 % wt AB setelah karbonisasi (c) 15 % AB setelah iodine treatment (d) 15 % AB setelah karbonisasi .....	37
Gambar 4. 10 Hasil Analisa SEM 10 % AB setelah direndam larutan $\text{KMnO}_4$ dengan perbandingan massa CNF : $\text{KMnO}_4$ : (a) 1:1 (b) 1:2, 15 % AB setelah direndam larutan $\text{KMnO}_4$ dengan perbandingan massa CNF : $\text{KMnO}_4$ (c) 1:1 (d) 1:2 pada suhu 80 °C. ....	38

Gambar 4. 11 Pola XRD dari : (a) 10 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:2 , (b) 10 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:1, (c) 15 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:2, (d) 15 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:1 pada suhu 80 °C .....	39
Gambar 4. 12 Hasil Analisa SEM 10 % AB setelah direndam larutan KMnO <sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO <sub>4</sub> : (a) 1:1 (b) 1:2, 15 % AB setelah direndam larutan KMnO <sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO <sub>4</sub> (c) 1:1 (d) 1:2 pada suhu 300°C.....	40
Gambar 4. 13 Pola XRD dari : (a) 10 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:1 , (b) 10 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:2, (c) 15 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:1, (d) 15 % AB dengan CNF:KMnO <sub>4</sub> = 1:2 pada suhu 300 °C.....	41
Gambar 4. 14 Pola XRD pada konsentrasi 15 % AB dengan perbandingan CNF/MnO <sub>2</sub> 1:2 dan 1:1 pada suhu 800 °C .....	42
Gambar 4. 15 Pola XRD perbandingan suhu pada konsentrasi 15 % AB dengan perbandingan CNF/MnO <sub>2</sub> 1:1 .....	42
Gambar 4. 16 Plot CV dari CNF dan CNF/MnO <sub>2</sub> pada konstan scan rate 0,1 V/s dan rentang voltase -1 sampai dengan 1 V.....	43

## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Sifat Fisis dari Polyvinyl Alkohol.....	19
Tabel 4. 1 Kapasitansi dari variabel CNF dan CNF/MnO <sub>2</sub> .....	43

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Teknologi penyimpanan energi listrik telah banyak berkembang seiring meningkatnya kebutuhan manusia terhadap perangkat elektronik portabel dan berkembangnya kendaraan bertenaga listrik. Salah satunya yaitu superkapasitor yang merupakan inovasi di dunia piranti penyimpan energi yang memiliki energi dan power *density* yang besar, kapasitas penyimpanan muatan yang sangat besar, proses *charge/discharge* muatan yang cepat jika dibandingkan dengan kapasitor biasa [1]. Keunggulan tersebut telah digunakan secara luas dalam berbagai bidang seperti bidang teknologi digital, mesin listrik, unit daya tambahan dan peralatan penyimpanan energy [2]. Material yang sering digunakan untuk superkapasitor yaitu karbon aktif, karena memiliki efektifitas biaya dan efisiensi performa yang tinggi [3]. Elektroda karbon aktif masih membutuhkan binder seperti material organik/polimer untuk mengikat partikel namun adanya binder mengurangi kinerja karbon aktif sebagai elektroda.

Salah satu material alternatif yang dapat digunakan sebagai pengganti karbon aktif adalah *carbon black*. Karena *carbon black* memiliki sifat yang amorf serta memiliki beberapa keuntungan seperti harganya yang relatif murah dan memiliki ketersediaan dalam berbagai jenis dan ukuran. Berdasarkan prosesnya *carbon black* terdiri dari *furnance black*, *thermal black*, *channel black* dan *acetylene black*. *Acetylene Black (AB)*, dipreparasi dengan teknik dekomposisi thermal dari *acetylene* yang diketahui konduktivitas listriknya. Selain itu AB telah banyak digunakan sebagai bahan tambahan aditif konduktif pada proses preparasi elektroda karena memiliki area spesifik yang luas dan *low density* [3]. Penelitian sebelumnya telah membuat komposit polyurethane (PU)/CB, polyaniline (PANI)/CB dan Polivinyl alcohol (PVA)/CB [4].

Poly(vinyl alcohol) (PVA) memiliki sifat fisis hidrofilik dan polimer semi kristalin. Beberapa keunggulan PVA seperti memiliki *thermal stability* yang baik, *chemical resistance*, properti fisik yang cukup baik dan sangat baik dalam *biocompatibility* [5], [6]. Berdasarkan hal tersebut, PVA sangat menarik untuk

dikembangkan sebagai matriks komposit electroactive yang mengandung carbon black. Komposit PVA/CB telah dilakukan dalam bentuk fiber menggunakan teknik *electrospinning*, karena dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, memiliki luas spesifik area yang luas dan *high porosity*.

Teknik *electrospinning* adalah teknologi sederhana dan efisien untuk pembentukan serat nano polimer secara elektrostatis yang memanfaatkan kekuatan listrik untuk menghasilkan serat polimer dengan diameter berukuran nano. Teknik ini telah mendapat banyak perhatian karena fleksibilitas bahan yang digunakan dan kemampuannya untuk menghasilkan serat dalam kisaran submikron. Hingga saat ini, *electrospinning* adalah satu-satunya teknik yang tersedia untuk produksi serat dengan diameter sangat kecil [7] sehingga *electrospinning* dapat menjadi teknik alternatif.

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan komposit *carbon nanofiber* yang terdiri dari *Acetylene black* (AB)/PVA dengan teknik *electrospinning* yang diharapkan dapat menghasilkan material sebagai elektroda. Pengembangan nanofiber lebih lanjut sebagai material elektroda maka perlu modifikasi nanofiber dengan penambahan  $\text{MnO}_2$  menggunakan teknik perendaman.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Elektroda pada kapasitor masih membutuhkan binder namun kehadiran binder dapat mengurangi kinerja karbon aktif.
2. Nanofiber yang dihasilkan oleh polimer PVA cenderung memiliki yield karbon yang rendah oleh karena itu diperlukan *pre-treatment* tambahan.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mendapatkan nanofiber komposit PVA/AB yang memiliki kapasitansi yang cukup sehingga berpotensi dijadikan superkapasitor
2. Mendapatkan komposit *Carbon nanofiber*/ $\text{MnO}_2$  dengan memodifikasi surface area dengan teknik perendaman dengan larutan  $\text{KMnO}_4$

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diperoleh dalam penelitian ini adalah sebagai berikut

:

1. Menciptakan bahan baku alternatif elektroda tanpa binder.
2. Memberikan kontribusi dalam pengembangan nanofiber.

Halaman ini sengaja dikosongkan

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Carbon Black

*Carbon black* merupakan sebuah serbuk yang sangat halus dengan luas permukaan sangat besar dan terdiri hanya dari atom karbon. Agregatnya berukuran dari belasan hingga ratusan nanometer. Ukuran tertentu akan memberikan sifat tertentu pada komposit dimana *carbon black* digunakan. Berikut ini merupakan gambar *carbon black*.

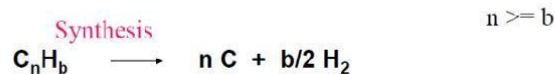
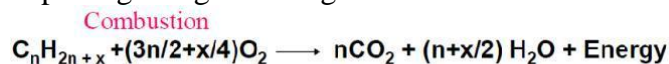


**Gambar 2.1** Carbon Black

Apabila dilihat dari segi strukturnya, Carbon Black terdiri atas tiga struktur, yaitu: low structure, moderate structure, dan high structure. Struktur yang rendah memiliki diameter partikel yang cenderung besar dengan susunan antar partikelnya cukup renggang satu sama lain. Perbedaan struktur inilah yang nantinya membedakan aplikasi dari penggunaan Carbon Black itu sendiri.

##### 2.1.1 Proses produksi *Carbon Black*

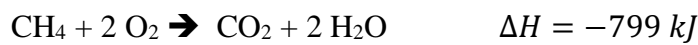
*Carbon Black* dapat diproduksi melalui reaksi oksidasi parsial dan dekomposisi thermal dari Hidrokarbon cair maupun gas. Reaksi yang terjadi pada oksidasi parsial meliputi tiga langkah sebagai berikut



Seiring dengan perubahan zaman, proses produksi *Carbon Black* telah berkembang sehingga menghasilkan *Carbon Black* dengan berbagai ukuran, sifat, struktur, kemurnian, dan proses pembuatan. Bahan baku *Carbon Black* itu sendiri adalah *Decant Oil Hidrokarbon (primary feedstock)* dan *Methane (secondary feedstock)*. Berikut ini merupakan penjelasan proses produksi *Carbon Black* yang telah diperkenalkan di pasar:

*a. Channel Black*

Proses ini dirancang pada tahun 1872. Umpan (gas alam) dibakar dengan jumlah udara yang terbatas. Reaksi yang terjadi adalah :

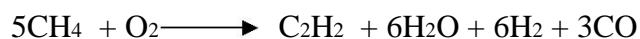


Proses ini menghasilkan *Carbon Black* tidak lebih dari 5%, sehingga sudah ditinggalkan.

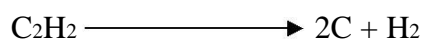
*b. Thermal Black*

Menggunakan gas alam, terutama terdiri dari *Ethane* atau minyak aromatik berat, sebagai bahan baku. Proses menggunakan sepasang tungku alternatif yang kira-kira setiap lima menit antara *preheating* dan produksi karbon hitam. Gas alam disuntikkan ke tungku api tahan panas berjajar, dan dengan tidak adanya udara, panas dari refraktori mengurai gas alam menjadi karbon hitam dan Hidrogen. Aliran dari materi *aerosol* dipadamkan dengan semprotan air dan disaring di sebuah *bag house*. Karbon hitam yang keluar dapat diproses lebih lanjut untuk menghilangkan kotoran, *pelletized*, disaring, dan kemudian dikemas untuk pengiriman. Hidrogen *off-gas* dibakar di udara untuk panaskan tungku kedua. Reaksi yang terjadi pada suhu 650 °C – 750 °C adalah :

Reaksi oksidasi :



Reaksi pirolisis :



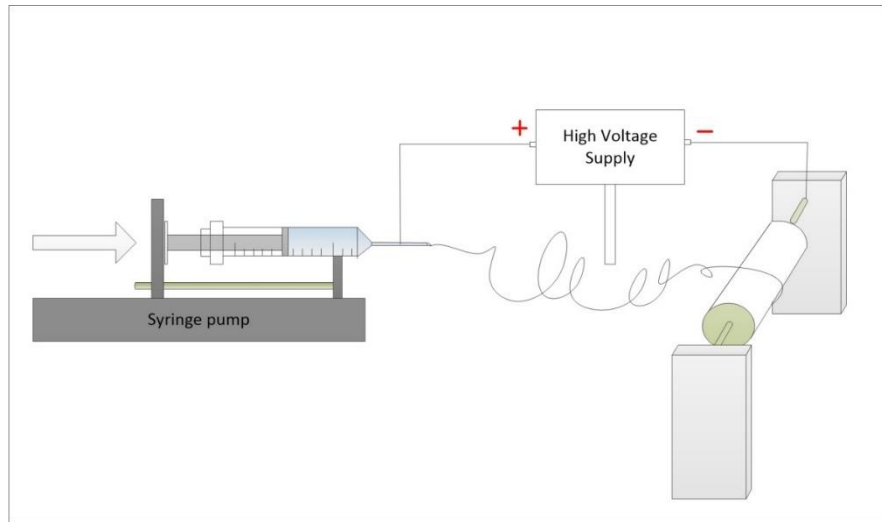


### *c. Acetylene Black*

*Acetylene Black* merupakan karbon black dihasilkan dari dekomposisi terus menerus gas asetilena. *Acetylene black* terdiri dari komposisi kristal yang besar, Membentuk struktur panjang, Memiliki inpuritas yang paling sedikit dari karbon hitam lainnya, konduktivitas listrik yang baik, kapasitas absorpsi yang tinggi, konduktivitas termal yang baik. *Acetylene black* didalam baterai memiliki beberapa keunggulan yaitu dari absorpsi yang tinggi dan bersifat konduktif. *Acetylene black* telah digunakan sebagai bahan dasar untuk memproduksi sel baterai kering, serta sebagai zat aditif dalam karet atau plastik bahan antistatik dan elektrik konduktif yang digunakan dalam berbagai bidang industri [3]

## **2.2 Elektrospinning**

*Electrospinning* adalah proses yang terjadi saat adanya perbedaan potensial antara larutan dan kolektor. Seringnya, medan listrik eksternal digunakan untuk mengontrol jet *electrospinning* yang digunakan. Faktor-faktor yang mempengaruhi kemampuan larutan untuk membawa muatan, medan listrik yang mengelilingi jet *electrospinning* dan disipasi muatan pada serat polimer yang disimpan pada kolektor akan berdampak pada proses *electrospinning* [8]. *Electrospinning*, yang lebih dikenal dengan elektrostatik berputar, sangat kuat, tekniknya simpel dan serbaguna yang memungkinkan terjadinya fabrikasi fiber berukuran mikro-nano dari proses larutan atau pelelehan dengan cairan elektrik. Selama proses *electrospinning*, membutuhkan *power supply* bertegangan tinggi yang dialirkan pada cairan polimer (larutan atau lelehan), tolakan antar muatan pada permukaan drop diujung kapiler bersaing dengan tegangan permukaan, yang menstabilkan drop. Saat kondisi kritis tercapai maka tolakan permukaan muatan akan mendominasi, permukaan setengah bola cairan diujung memanjang untuk membentuk bentuk kerucut dikenal sebagai *Taylor cone*. Untuk lebih meningkatkan intensitas medan listrik, jet diambil dari pemintal yang di bawah laju alir konstan. Sebelum mencapai kolektor koagulan, larutan akan menguap dan terkumpul sebagai jarring-jaring fiber dalam kolektor.



**Gambar 2. 2** Skematik komponen electrospinning

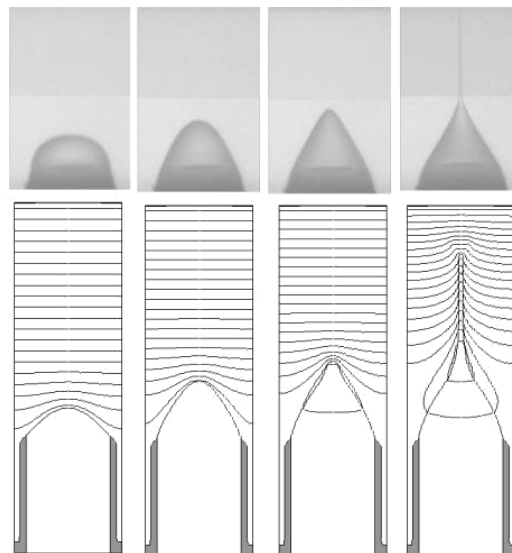
*Electrospinning* mempunyai 3 komponen utama, dimana susunannya terdiri atas *syringe* yang berisi larutan polimer yang meliputi *spinneret* (jarum), pembangkit listrik tegangan tinggi *direct current* (DC) dan plat kolektor *fiber*. Pada metode *electrospinning*, tegangan tinggi pada rentang tertentu diterapkan di antara dua buah elektroda untuk memperoleh jenis dan kualitas *nanofiber* yang diinginkan. Elektroda positif dibuat bersentuhan dengan cairan polimer melalui *spinneret* untuk menghasilkan cairan bermuatan ketika dikenai medan listrik luar, dan elektroda negatif dipasangkan pada kolektor yang bertindak sebagai pengumpul *fiber*. Karena adanya gaya *electrostatic* larutan akan tertarik ke dalam kolektor yang akan menghasilkan serat berskala nm.

Untuk mendapatkan *nanofiber*, proses elektrospinning harus diawali dengan terbentuknya formasi *taylor cone* (cairan berbentuk seperti kerucut diujung *spinneret*) pada proses inisiasi. Medan listrik yang mengenai *taylor cone* harus mampu mengimbangi tegangan permukaan larutan. Ketika medan listrik dinaikan, formasi jet akan keluar dari ujung *taylor cone*. Polimer jet akan mengalami gangguan sehingga terjadi *bending* dan dilanjutkan dengan terbentuknya lintasan spiral hingga akhirnya *nanofiber* terkumpul di kolektor dalam bentuk solid. Proses tahapan-tahapan tersebut akan dijelaskan lebih rinci pada tahapan proses *electrospinning* di bawah ini.

a.) Tahap inisiasi

Telah diketahui bahwa pada proses elektrospinning, pembentukan formasi *taylor cone* memiliki peran yang penting dalam menginisiasi terbentuknya *nanofiber*. Tanpa adanya medan listrik, larutan polimer yang keluar dari ujung *spinneret* hanya akan menetes dan tidak bisa melanjutkan proses berikutnya untuk membentuk *nanofiber*. Akan tetapi, ketika medan listrik diberikan, larutan di ujung *spinneret* yang awalnya berbentuk bola akan berubah menjadi kerucut.

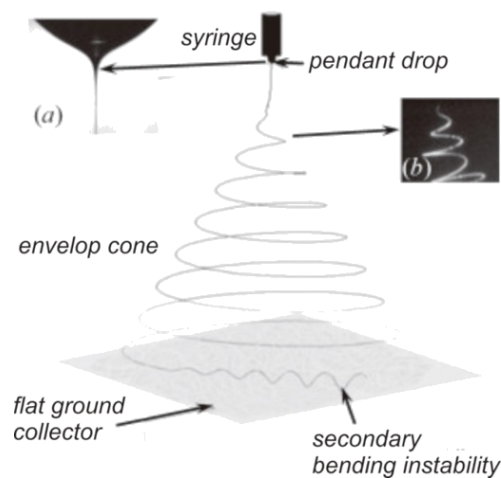
Pemberian medan listrik akan menginduksi munculnya arus. Komponen normal pada arus ini berperan atas pembentukan muatan di permukaan larutan. Akumulasi densitas muatan permukaan (antar muka larutan polimer dan udara) akan memicu munculnya medan listrik pada arah normal permukaan dan menghasilkan adanya tekanan pada arah normal dan tangensial dari permukaan larutan. Tekanan listrik pada arah tangensial selanjutnya akan menggerakkan muatan-muatan ke ujung meniskus dan mengubah bentuk formasi larutan menjadi *taylor cone*. Sebagian besar muatan akan terkumpul di ujung *taylor cone* dan sebagian lagi kembali sehingga membentuk *vortex*. Perubahan bentuk formasi larutan menjadi *taylor cone* diperlihatkan secara skematik pada Gambar 2.2.



**Gambar 2. 3** Skematik perubahan formasi larutan menjadi *taylor cone* [9]

b.) Tahap *thinning fiber*

Tahap pengecilan (*thining*) fiber terjadi saat diameter fiber mengecil akibat terjadinya peristiwa *bending instability* pada aliran jet. Aliran jet mulanya bergerak dalam lintasan lurus, setelah itu akan terjadi gerakan seperti *bending*, *looping* dan semakin jauh jarak yang ditempuh semakin kompleks gerakan yang terjadi. *Bending instability* diilustrasikan dalam bentuk spiral loop pada Gambar 2.5. Semakin jauh jarak ujung tip dengan *collector*, spiral loopnya semakin kompleks dan akan mengakibatkan penurunan ukuran diameter serat.



**Gambar 2. 4** Skematik proses terjadinya thinning fiber (a) taylor cone, (b) bending instability[10]

c.) Tahap jet solidification

Jet *solidification* adalah tahap akhir dari *jet modeling*. Tahap ini terkait dengan titik penguapan pelarut. Setiap pelarut membutuhkan waktu penguapan yang berbeda. Lamanya waktu penguapan dikorelasikan dengan pengaturan jarak ujung tip ke kolektor. Semakin singkat waktu penguapan pelarut maka diperlukan jarak antara ujung jarum dengan kolektor yang semakin pendek, begitu pula sebaliknya. Akibatnya lamanya waktu penguapan memberikan berpengaruh yang signifikan pada ukuran diameter serat nano.

### 2.2.1 Hubungan Kekekalan

Salah satu pertimbangan utama yang akan digunakan pada semua perhitungan adalah hubungan kekekalan. Sebagian besar model electrospinning menerapkan tiga jumlah kekekalan, yaitu massa, momentum, dan charge.

#### a.) Kekekalan massa

Pada kondisi *steady state* massa yang masuk volume kontrol sama dengan massa yang keluar. Oleh karena itu, untuk kasus keadaan tidak *steady*, perbedaan laju aliran massa akan berkontribusi terhadap laju perubahan massa dalam volume kontrol itu. Dengan mengacu pada Gambar 2.6, massa dalam jet yang dibatasi oleh penampang  $z$  dan  $z + dz$  (dilambangkan dengan daerah berarsir) adalah

$$m = \rho \pi R^2 dz \quad (2.1)$$

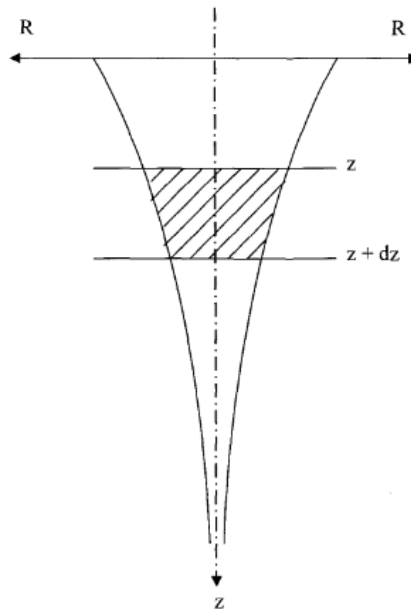
Dimana  $\rho$  = densitas liquid dan  $R$  = radius jet. Jika  $dt$  sangat kecil, aliran massa masuk dan keluar dari volume kontrol adalah

$$m_{in} = \rho \pi R^2 v dt|_z \quad (2.2)$$

dan

$$m_{out} = \rho \pi R^2 v dt|_{z+dz} \quad (2.3)$$

$v$  adalah velocity liquid



**Gambar 2. 5** Segmen dari jet flow untuk analysis [8]

$$\Delta_1 m = m_{in} - m_{out} \quad (2.4)$$

Dimana

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} + \frac{\partial v R^2}{\partial z} = 0 \quad (2.5)$$

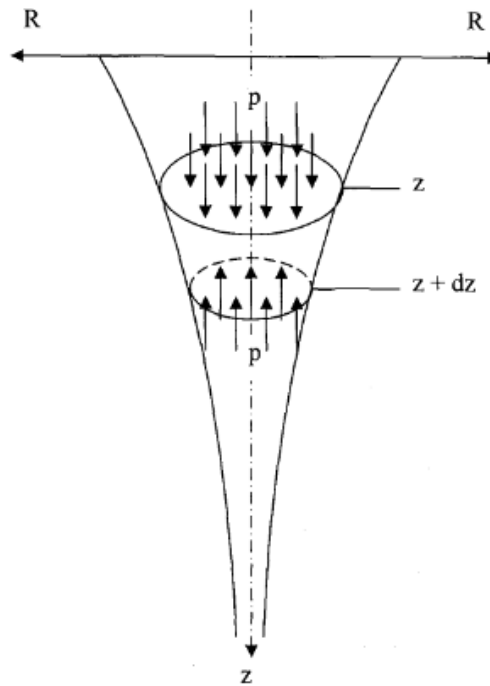
b.) Kekekalan Momentum

Momentum dalam hal ini berkaitan dengan adanya terjadi gerak suatu partikel, begitu halnya juga dengan pembentukan suatu jet polimerisasi berdasarkan gambar 2 maka momentum balance menjadi

$$\Delta_t M = M_{in} - M_{out} + M|_z - M|_{z+dz} \quad (2.6)$$

Diturunkan menjadi

$$\frac{\partial}{\partial t} (v R^2) + \frac{\partial}{\partial z} (v^2 R^2) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} (p R^2) \quad (2.7)$$



**Gambar 2. 6** Tekanan Hidrostatik pada segmen fluida [8]

Dimana

$\rho$  = liquid density (kg/m<sup>3</sup>)

P = Liquid pressure (kg/m.s<sup>2</sup>)

c.) Kekekalan dari *charge*

Berkaitan dengan sifat elektrifikasi jet, dalam pertimbangan muatan akan membedakan pemodelan electrospinning dari sebagian besar aliran fluida. Contoh dari kekekalan persamaan muatan diberikan sebagai [11].

$$I = \pi R^2 KE + 2\pi R v \sigma \quad (2.8)$$

Dimana

$K$  = Liquid conductivity (S/cm)

$E$  = Vertical component of electric field (kV/cm)

$I$  = Constant total current in the jet (A)

$\sigma$  = Surface charge density (C/m<sup>2</sup>)

$\nu$  = Kinematic viscosity (cm<sup>2</sup>/s)

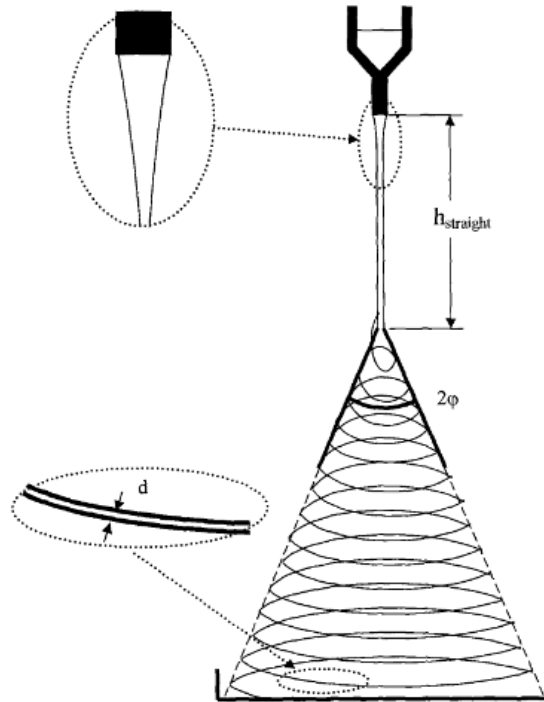
$R$  = Jet radius (cm)

arus yang mengalir melintasi penampang jet dan perimeter, masing-masing, dalam arah yang sejajar dengan sumbu jet [8].

### 2.2.2 Instability

Dengan tidak adanya gangguan, aliran jet yang dipertimbangkan sejauh ini secara teoritis akan mengarah ke jet lurus karena model mengadopsi profil jet axisymmetrical. Dalam situasi yang aktual, jet lurus ini akhirnya berubah dalam mode - menghasilkan ketidakstabilan bengkok.

Gangguan ini terutama disebabkan oleh getaran eksternal. Akibatnya tidak mungkin untuk memodelkan jalur yang tepat dari aliran jet dan pernyataan ini dibenarkan oleh fakta bahwa di bawah parameter pemrosesan yang sama persis, cairan yang sama dan pengaruh lingkungan yang serupa, jalur aliran jet tidak identik. Sederhananya, tidak mungkin untuk melacak jalur jet eksperimental dan jalur jet simulasi pada basis satu-ke-satu karena berbagai gangguan. Namun, karakteristik konservatif seperti panjang bagian jet lurus, setengah sudut amplop kerucut dan diameter nanofiber rata-rata, dll dapat dimodelkan secara wajar. Seperti pada gambar 2.7.



**Gambar 2. 7** Karakteristik konservatif dari proses electrospinning [8]

Salah satu faktor utama yang mengarah ke titik kritis adalah penurunan kekakuan lentur karena diameter jet berkurang di sepanjang jalur aliran. Karena kekakuan lentur adalah,

$$\text{Bending Stiffness} = EI \quad (2.9)$$

Dimana  $E$  adalah modulus young pada area yang kedua dapat dituliskan

$$I = \frac{\pi}{64} d^4 = \frac{\pi}{4} R^4 \quad (2.10)$$

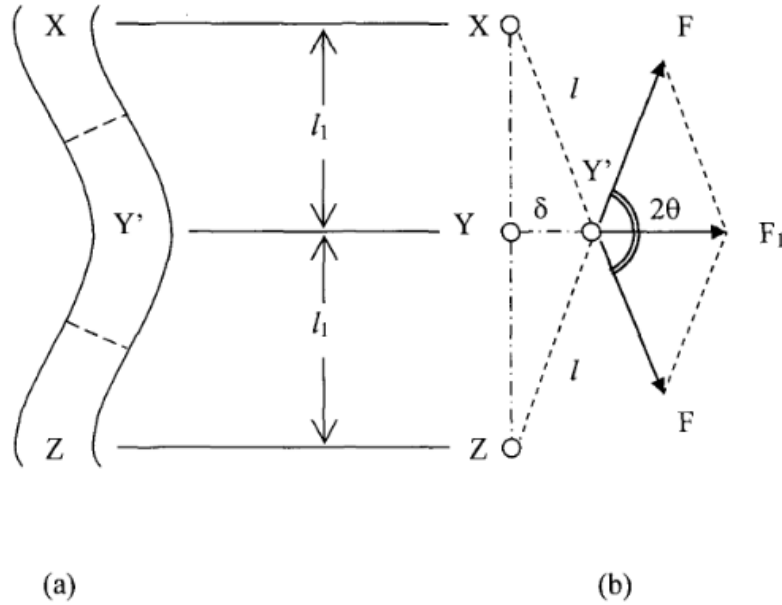
dengan asumsi penampang bundar, maka kekakuan lentur untuk larutan polimer tetap berkurang dengan cepat dengan penurunan dalam radius jet. Ketidakstabilan lentur dapat dijelaskan berdasarkan jet yang terganggu (lihat Gambar 4.12 (a)) sebagai berikut. Dengan mengacu pada Gambar 4.12 (b), ketika simpul Y pindah ke Y' karena gangguan, dua kekuatan Coulomb dari X dan Z mendorongnya lebih jauh. Karena setiap kekuatan Coulomb adalah



$$F = \left(\frac{e}{l}\right)^2 \quad (2.11)$$

sepanjang garis XY 'dan ZY', oleh karena itu komponen gaya horizontal dari kedua gaya coulomb dapat diselesaikan sebagai.

$$F_1 = 2F \cos \theta = 2 \frac{e^2 \delta}{l^3} \quad (2.12)$$



**Gambar 2. 8** Gaya Coulomb yang ditujukan oleh X dan Z pada Y' [12] : (a) liquid jet (b) idealized nodes

Namun, tegangan permukaan melawan bending instability karena bending selalu menyebabkan peningkatan luas permukaan jet. Dengan demikian, ketidakstabilan dimulai ketika kekuatan ketidakstabilan menjadi lebih besar dari tegangan permukaan. Oleh karena itu perturbasi perlu diinduksi pada aliran jet sedemikian sehingga nilai  $e$ ,  $\delta$  dan  $l$  akan cukup untuk menghasilkan bending instability, yang mendefinisikan tahap kritis. Meskipun dua jenis gangguan telah diusulkan dalam pendekatan simpul [12] untuk tujuan tunggal menginduksi *bending instability*, dimana mempertimbangkan gangguan tergantung waktu.

$$\begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} = 10^{-3} L \begin{Bmatrix} \sin(\omega t) \\ \cos(\omega t) \end{Bmatrix} \quad (2.13)$$

Pada ujung syringe, pada  $z=0$  dimana

$\omega$  = frekuensi perturbasi (rad/s)

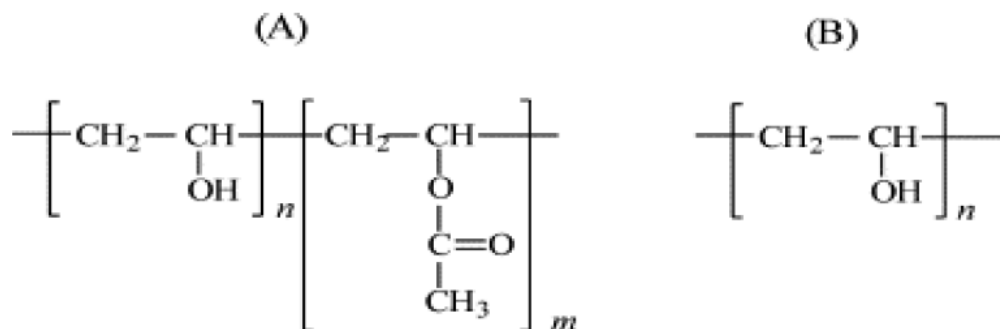
$t$  = waktu (s)

$$L = \frac{e}{R_0} \sqrt{\frac{1}{\pi G}} = \text{length scale (cm)}$$

$\lambda$  = perturbation panjang gelombang (cm)

### 2.3 Polivinyl Alcohol (PVA)/hn

PVA adalah suatu resin yang dibuat dari penggabungan molekul-molekul (polimerisasi) vinyl asetat, dengan cara hidrolisis sebagian dari ester yang bersifat sebagai katalisator. Sifat fisik dari hasil polimerisasi tergantung pada derajat polimerisasi dan derajat hidrolisis. PVA pertama kali dibuat oleh Hermann dan Haehnel pada tahun 1924 dengan cara hidrolisis polyvinyl acetat dalam etanol dan potassium hidroksida. Proses hidrolisis tersebut diklasifikasikan dalam dua kelompok yaitu hidrolisis penuh dan hidrolisis sebagian [13].



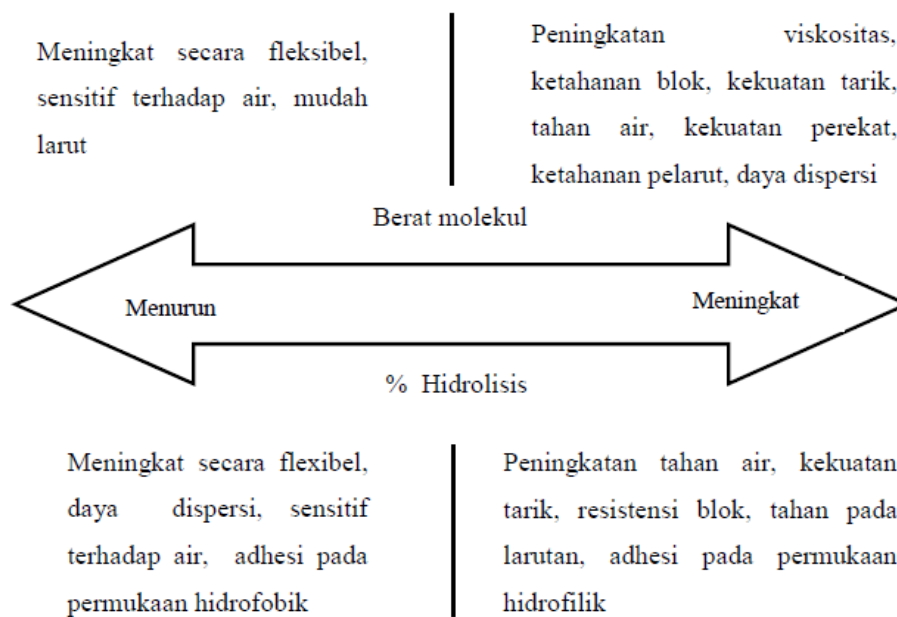
**Gambar 2.9** Struktur ikatan kimia PVA : (A) hidrolisis sebagian, (B) hidrolisis penuh [5]

PVA disintesis dari polyvinyl asetat secara alkoholisis. PVA adalah amorf, tetapi mendekati serat kristalin, struktur rantainya adalah ataktik. PVA dapat larut dalam air, kelarutannya lambat dalam air dingin dan akan lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi. Ikatan silang pada PVA akan menyebabkan pertambahan viskositas sehingga menjadi produk yang tidak larut. PVA mempunyai sifat berubah warna secara perlahan-lahan ketika berada pada suhu 100°C dan akan berubah menjadi gelap ketika berada pada suhu di atas 160°C. Selain berubah warna, PVA dapat memisah secara perlahan-lahan pada suhu di atas

180°C atau sama dengan titik lelehnya. PVA tidak dapat larut dalam tubuh binatang, tumbuhan dan bahan berminyak dan kepadatan PVA tidak terbatas ketika dilindungi dari uap.

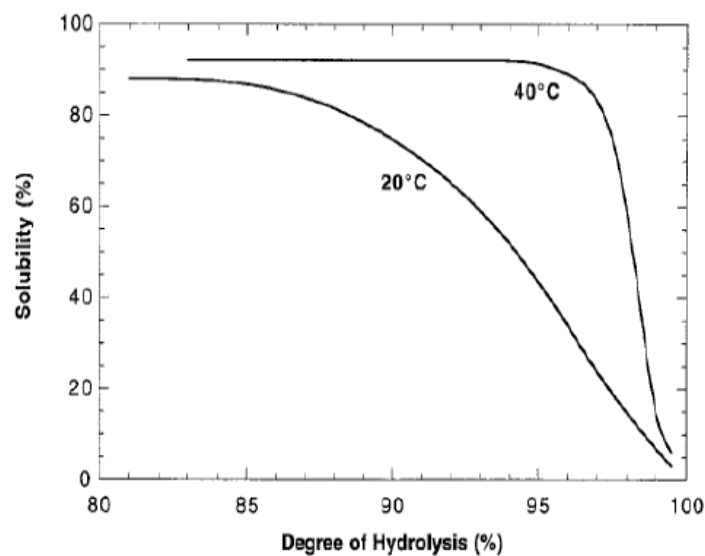
Resistansi kimia yang sangat baik dan sifat fisik resin PVA telah digunakan secara luas di bidang industri. Polimer ini merupakan perekat yang sangat baik dan memiliki pelarut, minyak, dan resistansi yang cocok untuk beberapa polimer lain. Lapisan tipis PVA mempunyai kekuatan tarik dan ketahanan abrasi yang tinggi, sedangkan sifat penghalang oksigen dalam kondisi kering memiliki keunggulan dari setiap polimer yang dikenal. Karena tegangan permukaan yang rendah, emulsifikasi dan sifat proteksi koloid yang sangat baik. Penggunaan utama PVA adalah untuk serat, perekat, polimerisasi emulsi, penghasil polyvinyl butyral, dan tekstil dan lem kertas. Dengan ukuran yang sesuai digunakan untuk campuran penguat, sarung tangan tipis yang digunakan di rumah sakit, pembungkus pestisida, herbisida, dan pupuk, pengemulsi dalam kosmetik, pelindung sementara dari lapisan tipis, alat pengendali terhadap pengikisan (erosi), dan piringan pencetak foto.

Sifat fisik dari polyvinyl alkohol tergantung pada metode pembuatannya. Sifat akhir dipengaruhi oleh kondisi polimerisasi dari induk polyvinyl asetat serta kondisi hidrolisis, pengeringan, dan penggilingan. Sulit untuk menentukan sifat fisis khusus dari polyvinyl alkohol padat, hal ini mengacu pada berbagai produk, termasuk kopolimer dari vinyl asetat-vinyl alkohol. Tingkat kristalisasi memiliki efek pada kelarutan, sensitivitas air, kekuatan tarik, sifat penghalang oksigen (*oxygen-barrierproperties*), dan sifat termoplastik. Titik leleh suatu kristal tergantung pada kesempurnaan dan ukuran. Hasil eksperimen dari titik leleh polyvinyl alkohol berkisar antara 220 °C dan 267 °C untuk PVA terhidrolisis penuh. Penentuan yang tepat dari titik leleh kristal menggunakan teknik DTA adalah sulit karena dekomposisi berlangsung di atas 130 °C. Pengaruh hidrolisis dan berat molekul diilustrasikan pada Gambar 2.7.



**Gambar 2.10** Pengaruh berat molekul dan hidrolisis pada sifat-sifat polyvinyl alkohol.

PVA akan larut dalam larutan yang polar tinggi dan hidrofilik, seperti air, DMSO, asetamid, glikol dan DMF. Biasanya pelarut yang dipilih adalah air. Viskositas larutan dari PVA terutama tergantung pada berat molekul, konsentrasi, derajat hidrolisis, dan suhu. Semakin tinggi derajat hidrolisis suatu bahan maka semakin tinggi viskositasnya dan dapat menghasilkan gel.



**Gambar 2.11** Hubungan tingkat kelarutan terhadap derajat hydrolysis dari PVA pada suhu 20 °C dan 40 °C [14]

Kekuatan tarik dari PVA tergantung pada derajat hidrolisis, berat molekul, dan kelembaban relatif. Pemberian panas akan menyebabkan kekuatan tarik akan meningkat, mengurangi kekuatan tarik yang tidak proporsional, tidak meningkatkan sensitivitas terhadap air. Polyvinyl alkohol tidak dipengaruhi oleh hidrokarbon, hidrokarbon terklorinasi, ester asam karboksilat, oli, dan minyak hewani atau nabati. Resistensi terhadap pelarut organik meningkat dengan meningkatnya hidrolisis.

**Tabel 2. 1** Sifat Fisis dari Polyvinyl Alkohol.

Sifat	Nilai	Keterangan
Bentuk	Bubuk berwarna putih	
Berat jenis	1,27 – 1,31	Meningkatka derajat kristanilitas
Kekuatan tarik,Mpa  98–99% terhidrolisis	67- 110	Meningkatkan derajat kristalinitas (pemberian panas),Penurunan kelembapan dan peningkatan berat molekul
87-89 % terhidrolisis	24- 79	Meningkatnya berat molekul dan penurunan kelembapan
Elongasi %	0-300	Meningkatkan kelembapan
Koefisien ekspansi termal x $10^{-5}$ , per °C	7-12	
Kalor jenis, J/(g,K)	1,67	
Konduktivitas panas, W/(m.K)	0,2	
Transisi gelas, °C		

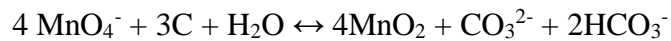
98-99% terhidrolisis	85	
98-99% terhidrolisis	58	
Titik leleh, °C		
98-99% terhidrolisis	230	
98-99% terhidrolisis	180	

## 2.4 Komposit MnO<sub>2</sub>-Karbon

Nilai energi dan daya pada superkapasitor ditentukan oleh jenis elektroda yang digunakan. Secara umum ada dua mekanisme penyimpanan energi oleh elektroda yang digunakan dalam superkapasitor yaitu Electrochemical Double-Layer Capacitor (EDLC) yaitu kapasitor elektrokimia yang memiliki rapat energi yang lebih besar daripada kapasitor biasa dan *pseudocapacitance* yang merupakan superkapasitor yang dapat menyimpan energi berdasarkan prinsip reduksi-oksidasi. Penggunaan kedua mekanisme penyimpanan energi oleh elektroda ini dapat digunakan untuk mendapatkan nilai daya yang lebih tinggi dan meningkatkan energi untuk sebuah piranti superkapasitor dengan cara menambahkan oksida logam pada karbon. Beberapa oksida logam yang umum digunakan sebagai elektroda pada superkapasitor adalah Ruthenium Oksida (RuO<sub>2</sub>), Mangan dioksida (MnO<sub>2</sub>), Nikel Oksida (NiO) dan Kobalt Oksida (Ca<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [15].

Pada komposit MnO<sub>2</sub> – Karbon, Senyawa MnO<sub>2</sub> memiliki beberapa kelebihan dibanding karbon antara lain kapasitansi tinggi, nilai ORR yang tinggi [16], harga murah, kompatibilitas lingkungan dan ketersediaan yang melimpah dialam, namun memiliki konduktivitas yang rendah. Sehingga dibutuhkan adanya karbon untuk menunjang tingginya konduktivitas pada komposit ini [17]. Komposit dari kedua senyawa ini memiliki potensi yang baik bila digunakan sebagai elektrokatalis *Metal- Air Battery*.

Terbentuknya komposit MnO<sub>2</sub> pada permukaan karbon terjadi dengan asumsi reaksi di bawah ini.



Untuk membuktikan reaksi di atas, Jin et al (2007) melakukan impregnasi *Carbon Nanotube* (CNT) sebanyak 0.75% (berat suspensi) setelah melalui perlakuan asam dengan larutan KMnO<sub>4</sub> dengan konsentrasi yang bervariasi. Reaksi mencapai kesetimbangan ketika warna ungu larutan menghilang dan pH larutan naik menjadi 8-9. Setelah produk dikeringkan, massanya sesuai dengan stoikiometri reaksi di atas. Dengan analisis XRD didapatkan adanya karbon dan MnO<sub>2</sub> tipe birnesit [18] yang tercampur antara bagian amorf dan kristalinnya.

Reaksi sebelumnya dapat terjadi dengan mekanisme deposisi redoks. Deposisi redoks dapat terjadi pada suasana basa dan asam. Oksidasi karbon lebih condong terjadi pada suasana basa, sedangkan pembentukan MnO<sub>2</sub> lebih condong terjadi pada suasana asam. Perbedaan preferensi pH inilah yang menyebabkan adanya *microelectrochemical cell* (MEC) pada CNT. Pada gambar II.2 a). terjadi reaksi redoks pada permukaan CNT yang langsung menghasilkan MnO<sub>2</sub> dan berakibat naiknya pH pada daerah tersebut. Dengan adanya reaksi tersebut maka jumlah ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> juga berkurang. Naiknya pH dan berkurangnya ion ini menghambat reaksi reduksi MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Di sisi lain kecenderungan karbon untuk teroksidasi pada *defect site* larutan yang lebih basa menghasilkan pergantian tegangan elektrokimia pada tegangan yang lebih negatif. Karena konduktivitas karbon yang baik, tegangan negative pada *defect site* (anoda) menyebabkan elektron berpindah sepanjang dinding CNT dimana konsentrasi ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> masih lebih banyak (katoda) sehingga reaksi redoks dan pembentukan MnO<sub>2</sub> dapat terjadi kembali.





## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1. Gambaran Umum Penelitian**

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh komposisi *Acetylene black* (AB) terhadap komposit *carbon nanofiber* yang dihasilkan. Mengetahui sifat elektrokimia komposit *carbon nanofiber* yang dihasilkan serta dilakukan *pre treatment* sebelum karbonisasi dengan menggunakan iodine yang akan di modifikasi dengan  $\text{MnO}_2$  dengan teknik perendaman. Komposit *carbon nanofiber* AB/PVA dilakukan dengan teknik *electrospinning* kemudian diikuti dengan proses stabilisasi.

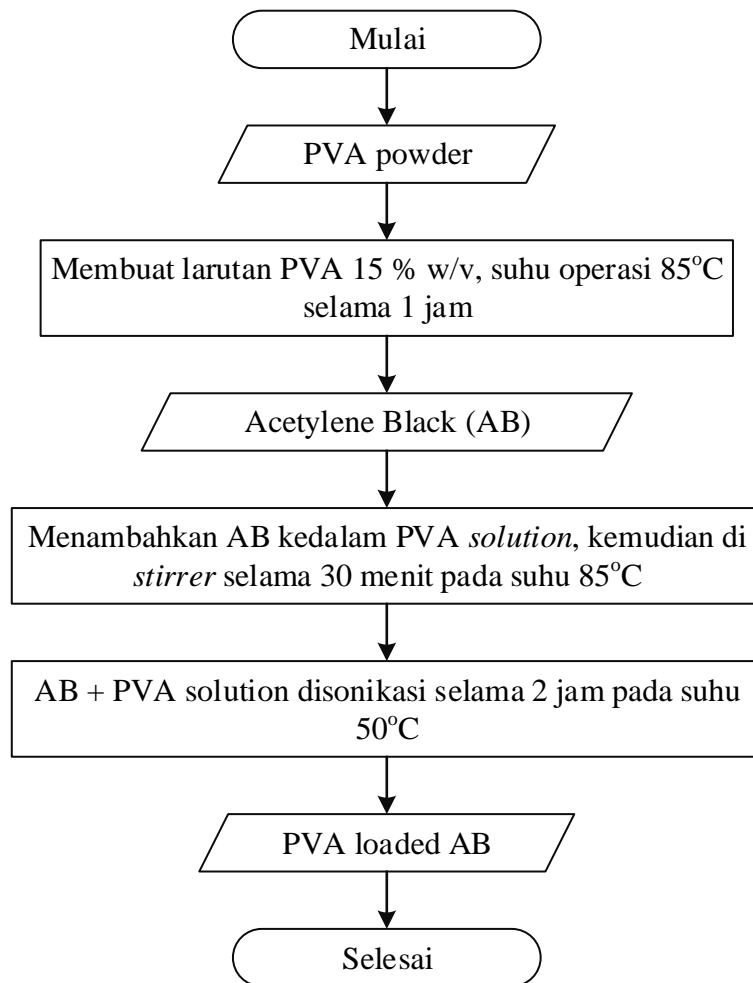
#### **3.2. Bahan Penelitian**

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah Demineralized water, Acetylene black dan *Poliviny Alcohol* (PVA) grade teknis yang diperoleh U.D SIP dan Kalium Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) yang diperoleh dari Sigma Aldrich.

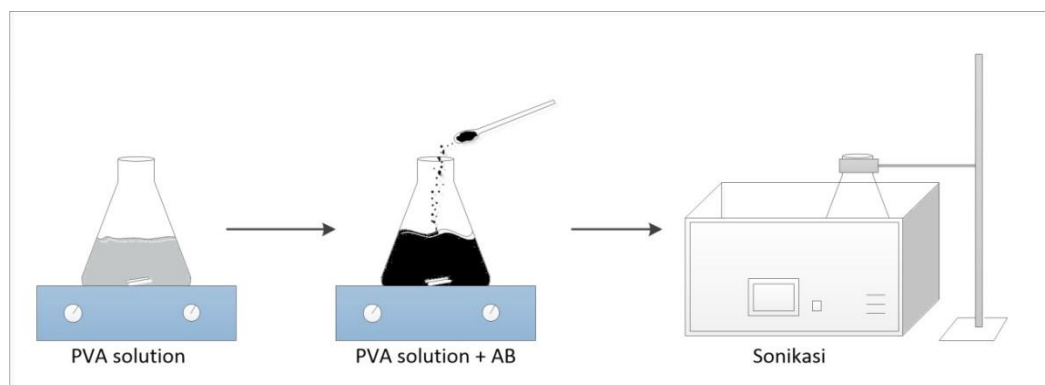
#### **3.3 Prosedur Penelitian**

##### **3.3.1 Tahap Preparasi Larutan Dop**

Pada tahap ini larutan dop dibuat dengan mencampurkan PVA dan AB. Pertama- tama larutan 15 % w/v PVA distirrer selama 1 jam pada suhu  $85^\circ\text{C}$ . Setelah itu AB ditambahkan kedalam larutan PVA yang telah dibuat dan di stirrer selama 30 menit pada suhu  $85^\circ\text{C}$ . Setelah keduanya tercampur, larutan tersebut disonikasi pada suhu  $50^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Sonikasi berfungsi agar acetylene black terdispersi dalam larutan PVA. AB yang ditambahkan divariasikan sebesar 5, 10, 15 % wt terhadap berat PVA. Skema Alat percobaan pada tahap ini dapat dilihat pada gambar 3.2



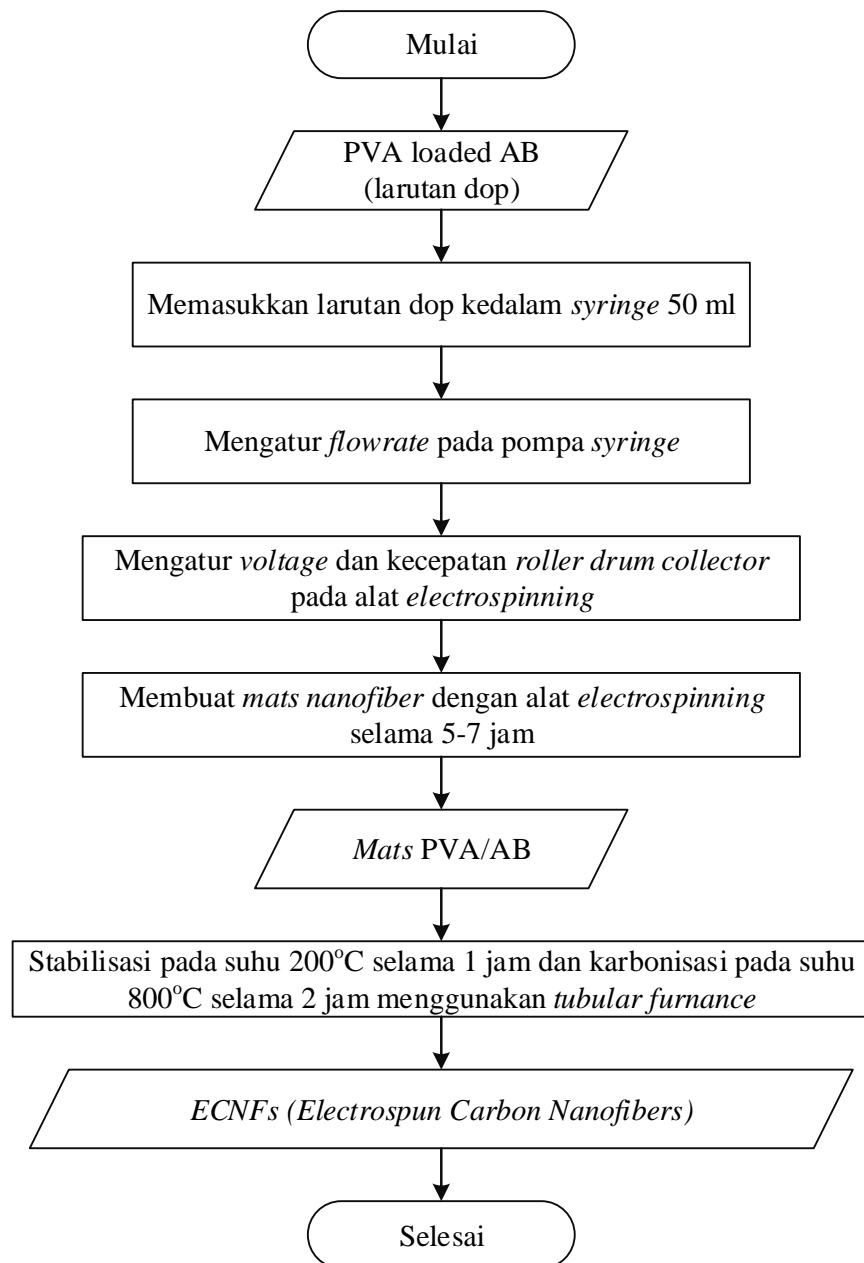
**Gambar 3. 1** Diagram alir tahap preparasi larutan dop



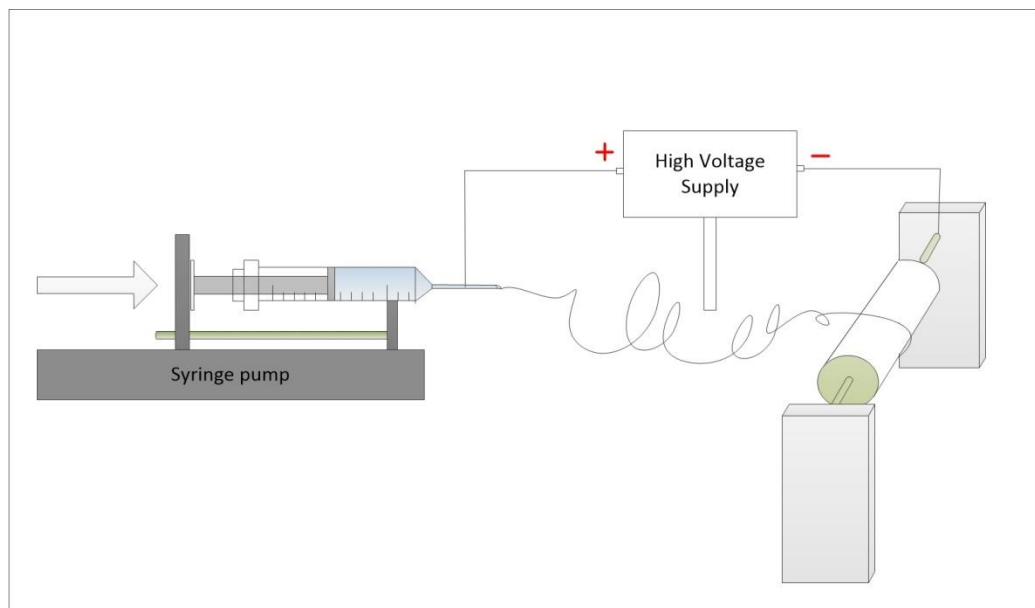
**Gambar 3. 2** Skema alat preparasi larutan dop

Larutan *dope* yang telah dibuat didinginkan hingga mencapai suhu ruang, kemudian larutan dimasukkan kedalam *syringe* plastik 50 ml dengan *flowrate* 1 ml/h. *Electrospinning* menggunakan *high voltage supply* DC dengan voltage sebesar 10 kV. Skema alat *electrospinning* seperti pada Gambar 3.4, kolektor berbentuk silinder. Jarak

kolektor ke ujung jarum yaitu 10 cm. Kabel penjepit buaya dari *high voltage supply*, arus positif (+) dijepitkan pada ujung *spinneret* dan kabel lainnya yaitu arus negatif (-) dijepitkan pada kolektor. Proses pembuatan nanofiber dengan teknik electrospinning Larutan *dope* yang melewati *spinneret* akan tertarik ke kolektor menjadi *mats* nanofiber. Proses ini berlangsung selama 10 jam. Diagram alir dan skema alat dapat dilihat pada gambar 3.3 dan 3.4



**Gambar 3. 3** Diagram Alir Proses Electrospinning



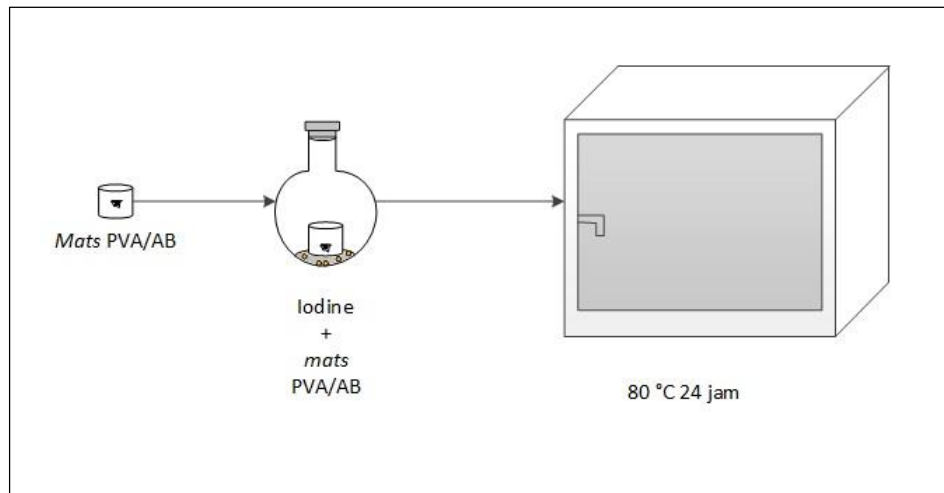
**Gambar 3. 4** Skema Alat Electrospinning

### 3.3.3 Stabilisasi dan karbonisasi

Hasil dari proses *electrospinning* yang telah dilakukan kemudian di peel off dan diukur ketebalannya. *Mats* yang dihasilkan di potong menggunakan gunting sebesar 30 cm x 5 cm<sup>2</sup>. Selanjutnya *mats* tersebut di stabilisasi, dikarenakan adanya perbedaan *thermal stability* antara AB dan PVA maka stabilisasi sangat diperlukan. Stabilisasi dilakukan selama 1 jam didalam *tubular furnace* pada suhu 200°C. Kemudian diikuti dengan tahap karbonisasi pada suhu 800°C selama 1 jam dengan step (i) 30-200 °C selama 1 jam, (ii) 200-400 °C selama 15 menit, (iii) 400-600 °C selama 15 menit, (iv) 600-800 °C selama 15 menit (v) 800°C selama 1 jam. Diagram alir dapat dilihat pada gambar 3.3

### 3.3.4 *Treatment Iodine*

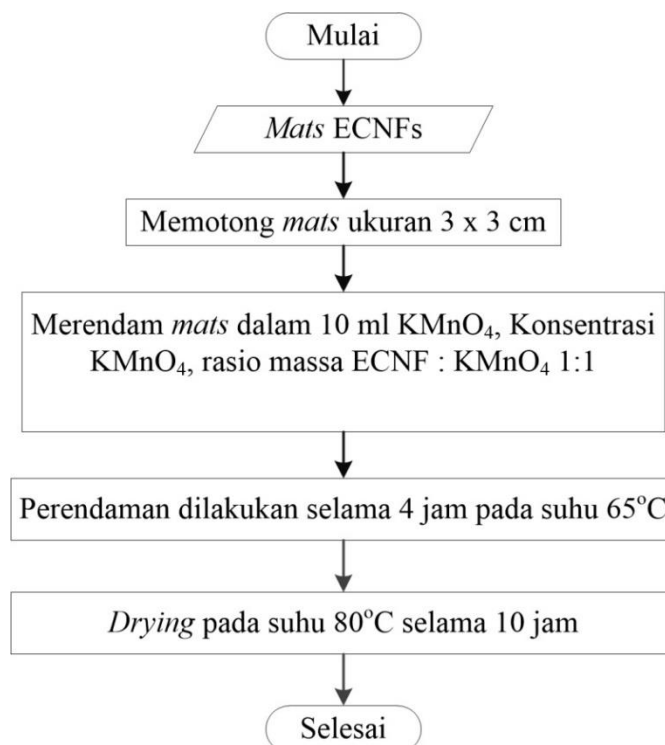
Sebelum karbonisasi dilakukan *pre treatment* dengan menambahkan iodine dengan cara iodine kristal diupkan didalam suatu wadah tertutup rapat dengan suhu pemanasan 80 °C selama 24 jam. Skema percobaan dapat dilihat pada gambar 3.5



**Gambar 3. 5** Skema percobaan menggunakan iodine

### 3.3.5 Penambahan $\text{KMnO}_4$

*Mats* PVA/AB yang telah dipotong ukuran  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  dilakukan perendaman dalam 10 ml larutan  $\text{KMnO}_4$ , dimana konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  adalah perbandingan massa ECNF :  $\text{KMnO}_4$  sebesar 1: 1. Perendaman dilakukan selama 4 jam pada suhu  $65^\circ\text{C}$ . Diagram alir proses ini dapat dilihat pada gambar 3.5.



**Gambar 3. 6** Diagram alir penambahan  $\text{KMnO}_4$

### **3.4 Karakterisasi Produk**

Karakterisasi hasil penelitian dilakukan untuk mengetahui apakah tujuan penelitian dapat dikatakan berhasil atau tidak. Dalam hal ini, untuk menjawab rumusan masalah, dilakukan berbagai macam uji guna mendapatkan karakter dari hasil penelitian diantaranya untuk mengetahui kemurnian dari serbuk lignin dan karbon dengan uji *X-Ray Diffraction* (XRD), untuk mengetahui morfologi serbuk lignin dan karbon dengan uji *Scanning Electron Microscopic* (SEM), serta untuk mengetahui komposisi unsur serbuk lignin dan karbon dengan uji *Energy Dispersive X-Ray analysis* (EDAX). Untuk mengetahui sifat elektrokimia menggunakan uji *cyclic voltametri* (CV)

#### **3.4.1 Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD)**

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan analisa XRD. Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal tersebut akan membebaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya.

Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Kemudian, pola difraksi yang berupa posisi dan intensitas relatif puncak difraksi dibandingkan dengan pola difraksi standar allotrop karbon untuk mengetahui apakah bentuk material berupa amorf atau kristal. Untuk partikel yang berbentuk amorf, puncak XRD tampak landai, sedangkan jika partikel berbentuk kristal, puncak XRD tampak cukup tajam.

#### **3.4.2 Karakterisasi Morfologi dan Komposisi Produk dengan *Scanning Electron Microscopic* (SEM)**

Untuk pengujian morfologi komposit yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopic*). Alat ini bekerja dengan memfokuskan sinar elektron berenergi tinggi untuk menghasilkan difraksi sinar pada permukaan sampel. Difraksi ini menghasilkan sinyal yang berasal dari interaksi elektron dengan sampel sehingga dapat terlihat morfologi eksternalnya

(tekstur), komposisi kimia, struktur kristal serta orientasi bahan penyusunnya. Sebelum dianalisa, pertama-tama sampel diletakkan pada pin SEM yang telah ditemplei *tape*. *Tape* yang digunakan dapat berupa *copper tape* ataupun *carbon tape*. *Carbon tape* digunakan untuk analisa SEM dan *copper tape* digunakan untuk analisa EDAX.

#### **3.4.3 Uji Performansi Elektrokimia dengan Metode *Cyclic Voltametri***

Karakterisasi performansi elektrokimia dilakukan dengan menggunakan metode *cyclic voltametri*. Metode ini dilakukan dengan menggunakan system *two split electrode* menggunakan bantuan alat potensiostat Autolab PGSTAT302N.

*Halaman ini sengaja dikosongkan*



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Nanofiber PVA**

##### **4.1.1 Hasil Preparasi Larutan PVA**

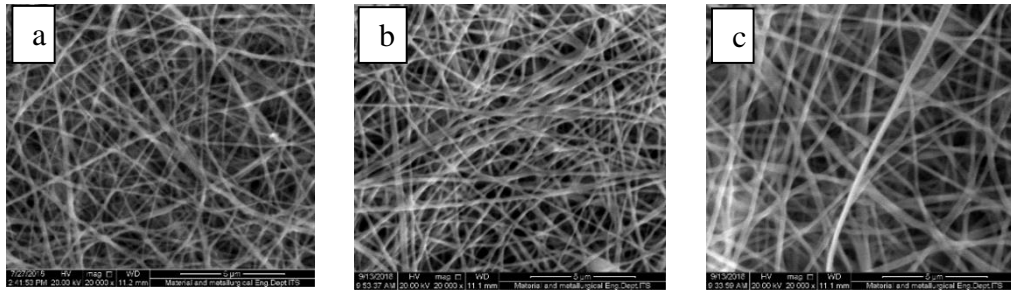
Pada pembuatan larutan dop PVA, padatan PVA dilarutkan dalam air demin secara perlahan agar polimer PVA larut. Proses pelarutan dibantu dengan pengadukan menggunakan magnetic stirrer agar larutan homogen yang dilakukan dalam erlenmeyer tertutup yang ditunjukkan pada gambar 4.1 untuk menghindari PVA menggumpal. Karena jika larutan PVA berkontak dengan udara akan mudah menggumpal. Setelah PVA terlarut, maka selanjutnya larutan didiamkan hingga suhu ruangan tetap dengan keadaan kondisi yang tertutup rapat, hal ini ini juga bertujuan untuk menghilangkan gelembung udara yang disebabkan pengadukan [20].



**Gambar 4. 1** Pembuatan larutan PVA4.1.2 Efek Relatif Humidity

##### **4.1.2 Efek Relatif Humidity**

Proses electrospinning di pengaruh oleh beberapa parameter salah satunya parameter ambient seperti Relative Humidity (RH) dimana berperan sangat penting dalam menghasilkan *fiber* selama proses electrospinning berlangsung [21]. Gambar 4.2 menunjukkan adanya perbedaan morfologi serta kondisi optimum untuk menghasilkan *nanofiber* yang diinginkan pada konsentrasi PVA 10 % w/v.



**Gambar 4. 2** Hasil Uji SEM 10 % w/v PVA pada RH : a) 70 %, b) 60 %, c) 50 %

Pada RH 70 % dan 60 % berturut-turut mempunyai diameter  $\sim 213$  dan  $\sim 250$  nm yang membentuk *fiber* namun terdapat adanya bead di beberapa titik serta bentuk *fiber* yang tidak smooth karena berkaitan dengan jenis polimer itu sendiri yang bersifat hidrofilik dimana pada saat proses jet solidifikasi, air sebagai *solvent* PVA mengalami penguapan sehingga PVA nanofiber menyerap solvent yang ter evaporasi. Sedangkan pada RH 50 % *fiber* yang dihasilkan lebih seragam dan tidak terdapat bead. Diameter rata-rata *fiber* pada RH 50 % yakni  $\sim 286$  nm. Pengaruh *relative humidity* pada morfologi nanofiber membuktikan bahwa pada kondisi RH yang rendah selama proses *electrospinning* mempunyai efek yang signifikan terhadap distribusi ukuran yang lebih seragam. Ketika RH tinggi menyebabkan pembentukan diameter nanofiber yang lebih kecil namun dengan distribusi ukuran yang heterogen. Teori menyebutkan bahwa semakin tinggi RH maka diameter nanofiber semakin kecil (*thinner*). Hal ini disebabkan ketika pada kondisi RH yang tinggi, proses solidifikasi muncul lebih lambat dan jet polimer yang terinduksi tegangan listrik membutuhkan waktu yang lama untuk meregangkan. Sedangkan ketika RH sangat rendah, laju penguapan dari *solvent* polimer sangat cepat sehingga menyebabkan proses solidifikasi jet polimer lebih cepat ketika tepat keluar dari ujung jarum dan jet polimer yang terinduksi tegangan listrik hanya membutuhkan waktu yang singkat untuk meregang (*stretching*).

#### 4.1.3 Efek Konsentrasi Larutan PVA

Untuk menentukan kondisi yang sesuai pada suatu proses electrospinning yang memproduksi PVA nanofibers yang memiliki diameter kecil dan seragam maka efek dari konsentrasi polimer perlu diselidiki.

Larutan PVA yang digunakan memiliki variasi konsentrasi 5, 10, 15 % w/v yang selanjutnya dimasukkan kedalam syringe yang diinjeksikan melalui pompa syringe dengan flowrate sebesar 1 ml/h menuju kolektor. Kolektor yang digunakan adalah kolektor berbentuk drum atau silinder. Voltage yang digunakan yaitu sebesar 10 kV dimana jarak antara jarum yang terpasang pada syringe ke kolektor yaitu 10 cm dan RH dikondisikan sekitar 65-55 %. Proses electrospinning berlangsung selama 5 jam kemudian *fiber mats* dapat di *peel-off*, hasil yang diperoleh dapat dilihat pada gambar 4.3

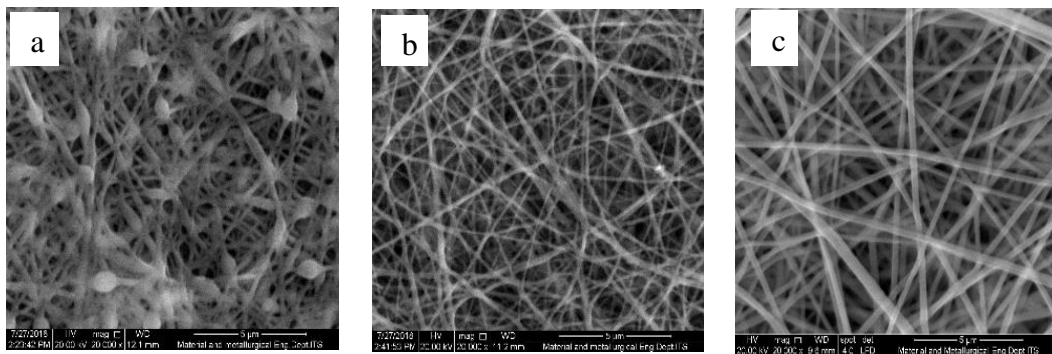


**Gambar 4. 3** Nanofiber mats PVA

Berdasarkan hasil analisa SEM pada perbesaran 20.000x perbedaan konsentrasi menunjukkan adanya perbedaan morfologi *fiber*. Terlihat pada gambar 4.4, pada konsentrasi 5 % w/v terlihat bahwa *fiber* yang dihasilkan tidak smooth, masih muncul adanya bead. Hal ini dikarenakan larutan PVA tidak cukup viscous untuk membentuk suatu *fiber*. Pada konsentrasi 10 % w/v *fiber* yang dihasilkan lebih smooth dibandingkan dengan konsentrasi 5 % w/v namun masih ditemukan beberapa beads di beberapa titik. Untuk larutan PVA dengan konsentrasi 15 % w/v menghasilkan *fiber* tanpa adanya bead dengan diameter rata-rata ~220 nm. Hal ini

menunjukkan bahwa perbedaan konsentrasi yang juga memiliki perbedaan viskositas dapat mempengaruhi morfologi *fiber*.

Pada konsentrasi yang rendah mempunyai viskositas larutan yang rendah, hal ini disebabkan gaya viskoelastik yang rendah sehingga tidak cukup mampu untuk mencegah pecahnya sebagian muatan jet yang disebabkan oleh tolakan gaya Coulomb. Sedangkan Peningkatan konsentrasi larutan menghasilkan pembentukan fiber yang seragam. Hal ini disebabkan oleh peningkatan viskositas, maka gaya viskoelastik meningkat sehingga cukup untuk benar-benar mencegah pecahnya sebagian muatan jet dan memungkinkan tekanan Coulombic untuk memperpanjang muatan jet jauh lebih merata. Selain itu pada PVA konsentrasi 5 % jumlah air lebih banyak daripada PVA sehingga tekanan parsial uap air lebih tinggi yang menyebabkan terbentuknya *beads*.



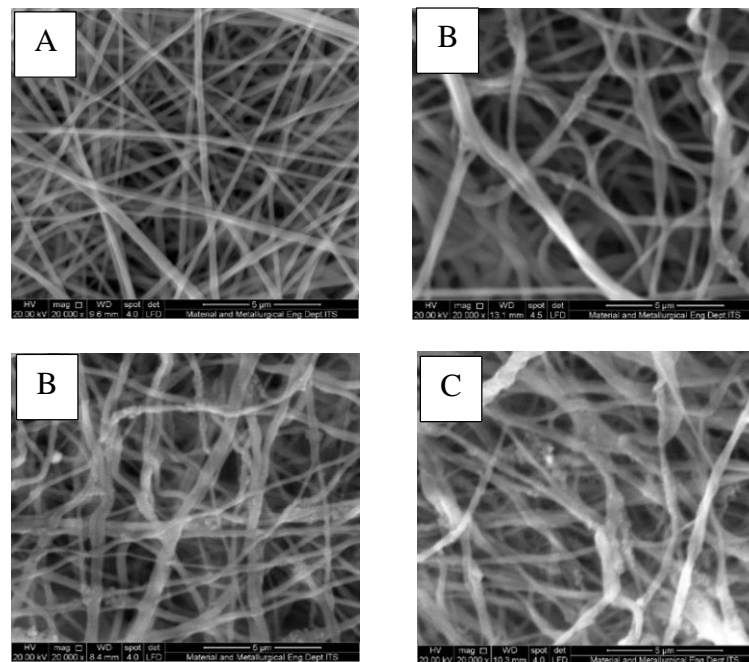
**Gambar 4. 4** Hasil Uji SEM nanofiber PVA pada kondisi RH=60 %, Voltage = 10 kV dan pada konsentrasi : a) 5 %, b) 10 %, c) 15 % w/v.

## 4.2 Nanofiber komposit PVA/AB

### 4.2.1 Hasil preparasi larutan PVA/AB

PVA dikompositkan dengan *Acetylene Black* (AB) dengan cara mendispersikannya melalui metode sonikasi yang menggunakan gelombang ultrasonik. Hal ini dikarenakan metode sonikasi adalah metode yang efektif untuk pencampuran polimer dan bahan inorganik [22]. Sejumlah AB ditambahkan kedalam larutan PVA berturut-turut 5,10, dan 15 % wt berdasarkan dari berat PVA. Warna *fibers mats* yang dihasilkan semakin berwarna hitam ketika konsentrasi AB semakin meningkat. Diameter rata-rata nanofiber komposit PVA/AB adalah ~280

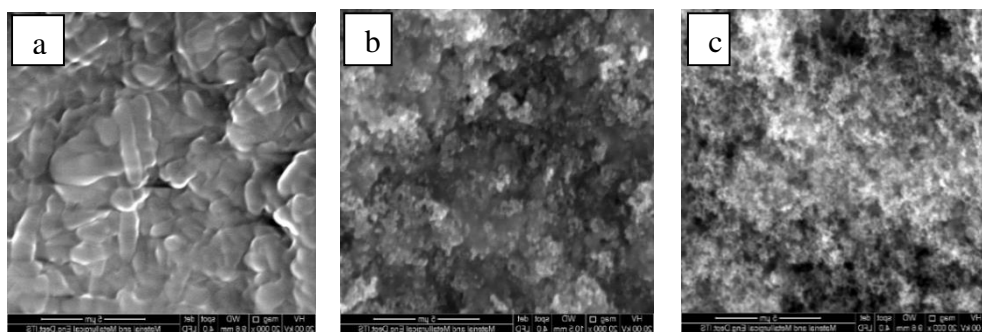
nm. Gambar 4.5 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi AB yang ditambahkan maka struktur morfologi yang dihasilkan semakin *ridge-like*. Pada konsentrasi 15 % wt, konsentrasi PVA yang terdapat pada larutan mengalami penurunan sehingga menyebabkan munculnya struktur *ridge-like*. Hal seperti ini dapat sering terjadi pada campuran larutan komposit polimer/inorganik ketika dispersi bahan inorganik lemah [23].



**Gambar 4. 5** Hasil Uji SEM komposit PVA 15 % w/v dengan penambahan konsentrasi AB : (a)0%, (b) 5 %, (c) 10 %, (d) 15 % wt berdasarkan berat PVA pada RH= 60 % dan voltage = 10 kV.

#### 4.2.2 Efek Iodine Treatment

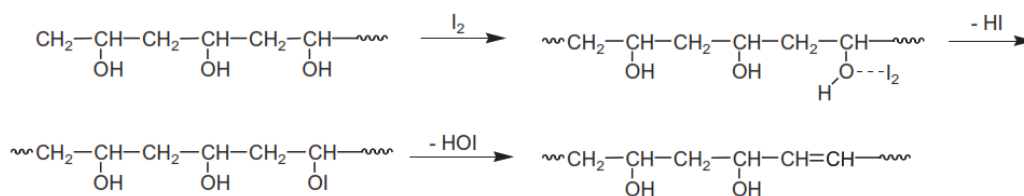
Proses karbonisasi dilakukan menggunakan *tube furnance* yang dialiri gas N<sub>2</sub>. Pada gambar 4.6 menunjukkan bahwa pada suhu 200 °C bentuk morfologi *fiber* sudah hilang dan pada suhu 450 °C mengindikasikan morfologi *raw acetylene black* yang berbentuk porous. Hal ini dikarenakan PVA berubah menjadi material yang *volatile* akibat terdekomposisi secara termal [24]. Sehingga dibutuhkan *pre-treatment* atau bahan tambahan untuk mempertahankan bentuk *fiber* setelah karbonisasi.



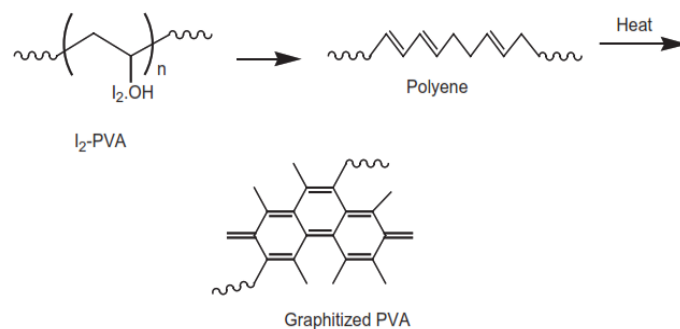
**Gambar 4.6** Hasil Uji SEM setelah karbonisasi pada suhu : (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 450 °C pada kondisi N<sub>2</sub>

Untuk *pre-treatment* digunakan iodine untuk mengurangi yield carbon yang hilang akibat karbonisasi. Rasio massa kristal iodine dan PVA/AB *mats* adalah 1:1 dan 1:2 dimasukkan kedalam wadah. Kemudian di panaskan dalam oven pada suhu 80 °C selama 24 jam yang bertujuan agar uap iodine terabsorpsi kedalam *fiber* PVA/AB *mats*. Mekanisme induksi iodine pada rantai polimer PVA ditunjukkan pada gambar 4.7. Setelah dikeluarkan dari oven lalu didinginkan hingga suhu ruangan, PVA/AB *mats* berubah warnanya dari hitam menjadi coklat tua dan massanya bertambah hingga 50 %. Pada gambar 4.8 menunjukkan perbedaan menggunakan iodine setelah karbonisasi. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan iodine dapat mempertahankan bentuk *fiber* setelah karbonisasi.

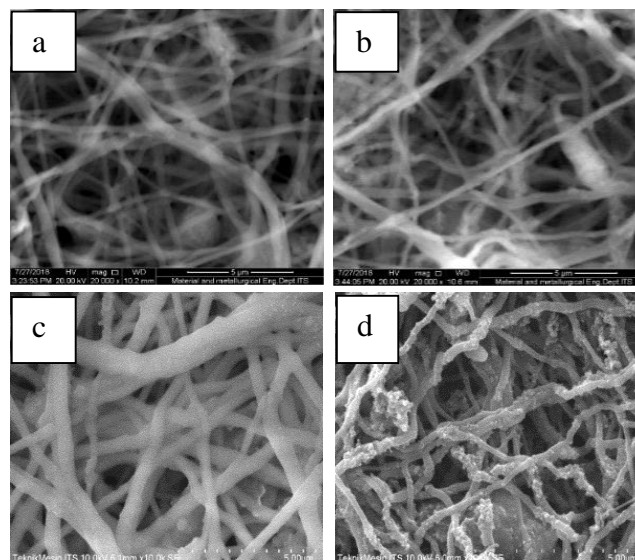
Iodine berperan untuk membuat struktur PVA menjadi struktur polyene yang tidak larut dalam air dan mengkonversinya kedalam struktur poliaromatik siklik selama proses karbonisasi sehingga karbon yang dihasilkan lebih tinggi [25]. Dehidrasi PVA oleh senyawa iodine yang diikuti oleh karbonisasi dapat dilihat pada gambar 4.8



**Gambar 4. 7** Mekanisme dehidrasi PVA yang diinduksi oleh *iodine* [25]



**Gambar 4. 8** Skema ilustrasi dehidrasi PVA oleh iodin selama karbonisasi [25]

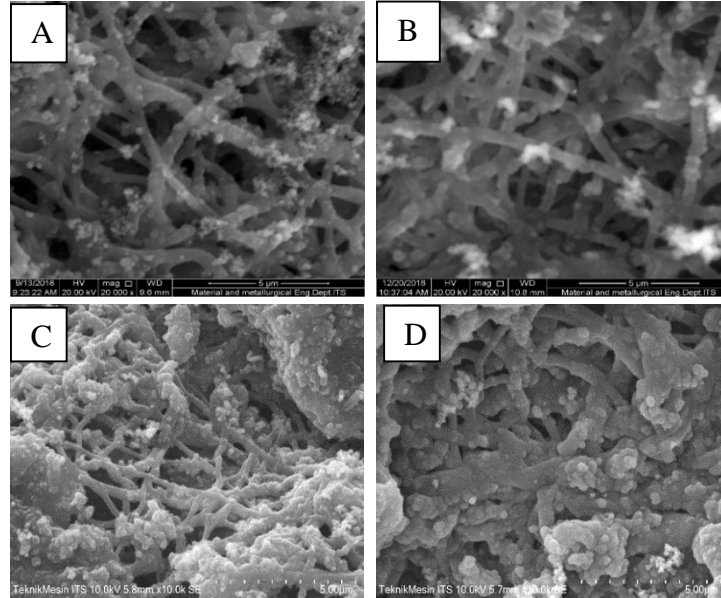


**Gambar 4. 9** Hasil Uji SEM PVA/AB mats : (a) 10 % AB setelah iodine treatment (b) 10 % wt AB setelah karbonisasi (c) 15 % AB setelah iodine treatment (d) 15 % AB setelah karbonisasi

#### 4.2.3 Efek Penambahan $\text{MnO}_2$

$\text{MnO}_2$  ditambakan dengan cara perendaman (*immersed*) komposit *Carbon Nanofiber* (CNF) di dalam larutan  $\text{KMnO}_4$  selama 4 jam pada suhu  $65^\circ\text{C}$ . Perbandingan massa antara CNF dan  $\text{KMnO}_4$  adalah 1:1 dan 1:2. Gambar 4.9 menunjukkan hasil uji SEM *carbon nanofibers* (CNF)/ $\text{MnO}_2$  komposit dimana terdapat partikel yang terdeposisi di permukaan CNF yang mengindikasikan adanya

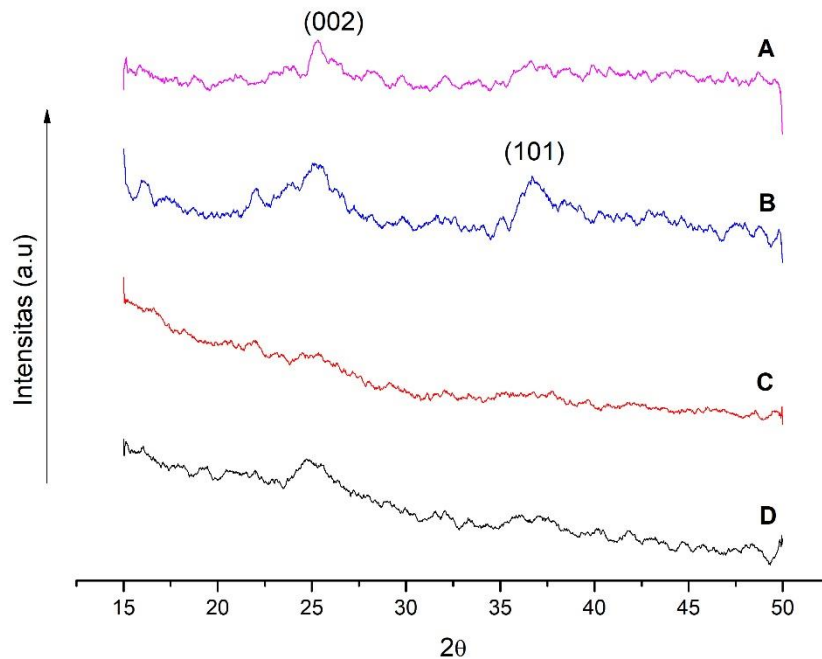
MnO<sub>2</sub>. Pada saat perendaman CNF didalam larutan KMnO<sub>4</sub> perubahan warna tampak terlihat yang semula berwarna ungu kemudian berubah menjadi warna coklat yang mengindikasikan bahwa MnO<sub>2</sub> telah terbentuk.



**Gambar 4. 10** Hasil Analisa SEM 10 % AB setelah direndam larutan KMnO<sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO<sub>4</sub>: (a) 1:1 (b) 1:2, 15 % AB setelah direndam larutan KMnO<sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO<sub>4</sub> (c) 1:1 (d) 1:2 pada suhu 80 °C.

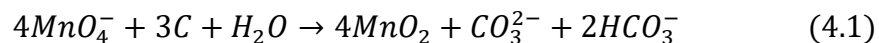
Pada gambar 4.9 menunjukkan CNF yang telah direndam KMnO<sub>4</sub> dan setelah itu dipanaskan di dalam oven pada suhu 80°C. Pada gambar nampak terlihat bahwa permukaan CNF/MnO<sub>2</sub> lebih kasar (*rougher structure*). Pada gambar a dan b, MnO<sub>2</sub> yang terbentuk terlihat tidak merata di permukaan fiber dan lebih cenderung membentuk aglomerat di sekitar simpul- simpul (*nods*) fiber. Sedangkan pada gambar b dan c, MnO<sub>2</sub> yang terbentuk cenderung membuat suatu layer diatas permukaan fiber sehingga struktur fiber tertutupi oleh lapisan diatasnya.





**Gambar 4. 11** Pola XRD dari : (a) 10 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:2 , (b) 10 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:1, (c) 15 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:2, (d) 15 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:1 pada suhu 80 °C

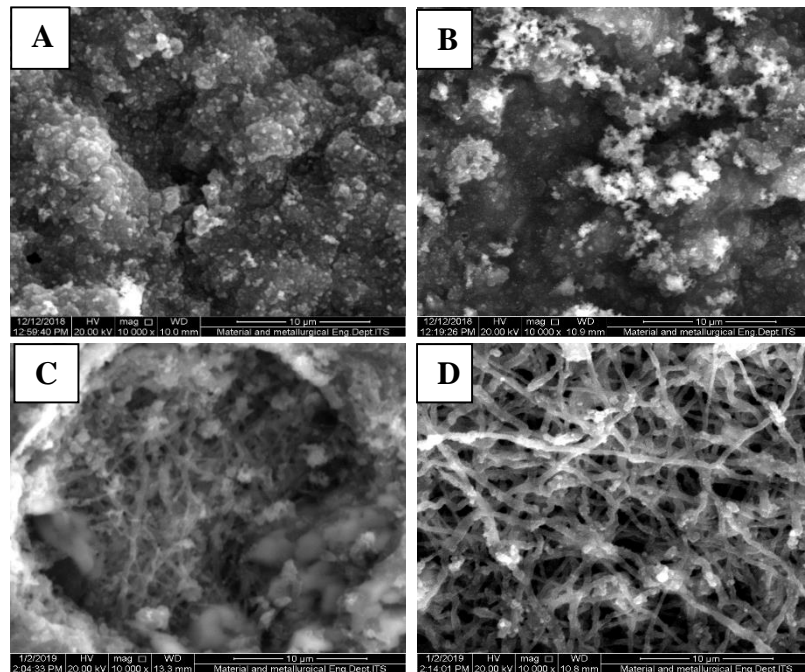
Reaksi pembentukan MnO<sub>2</sub> yang terjadi antara KMnO<sub>4</sub> dan CNF ditunjukkan oleh persamaan (i) [26].



Untuk mengetahui struktur kristanilitas maka gambar 4.10 menunjukkan pola XRD untuk variabel penambahan AB dan variasi perbandingan KMnO<sub>4</sub> yang ditambahkan. Puncak difraksi berpusat pada nilai  $2\theta = 25,2^\circ$  adalah mengindikasikan adanya graphite [27] sedangkan gambar b puncak difraksi berpusat pada nilai  $2\theta = 36,6^\circ$  yang mengindikasikan keberadaan MnO<sub>2</sub> yang memiliki struktur ramsdellite [18]. Namun untuk memastikan lebih lanjut apakah ada MnO<sub>2</sub> yang terdeposit di permukaan CNF maka setelah dilakukan perendaman CNF dipanaskan pada suhu 300°C pada kondisi aliran N<sub>2</sub> selama 3 jam.

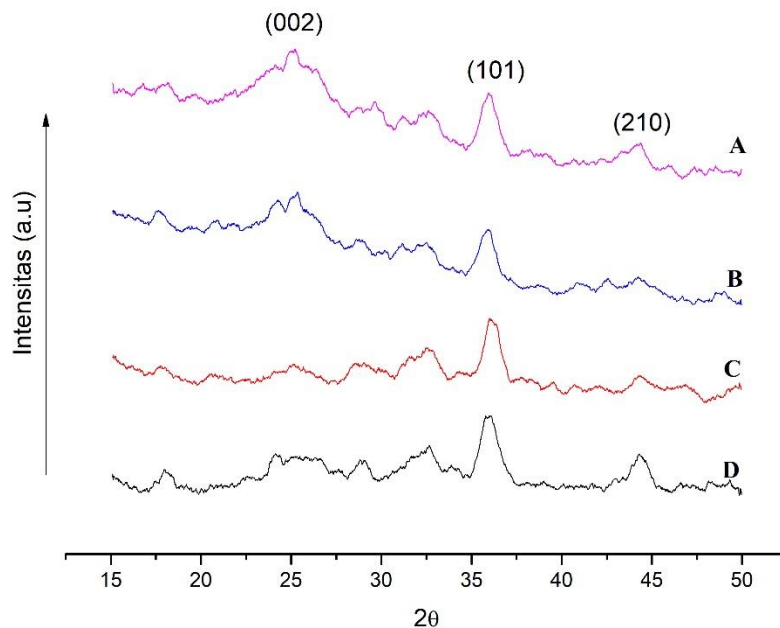
Gambar 4.11 menunjukkan hasil uji SEM pada suhu 300 °C. Pada gambar a dan b menunjukkan struktur fiber yang hilang yaitu pada konsentrasi 10 % AB. Karena konsentrasi *acetylene black* lebih sedikit sehingga PVA lebih dominan,

dimana carbon yang berasal dari PVA tidak stabil jika dipanaskan suhu tinggi. Hal lain yang menyebabkan hilangnya struktur fiber yaitu ketika dipanaskan kembali pada suhu 300 °C permukaan karbon mengalami *shrinkage* dimana struktur fiber menjadi aglomerat dan cenderung menyatu sehingga permukaannya menjadi kasar. Sedangkan pada gambar c dan d menunjukkan bentuk morfologi dari nanofiber yaitu pada konsentrasi 15 % AB. Namun untuk hasil optimum terdapt pada gambar d yaitu dengan perbandingan CNF:KMnO<sub>4</sub> 1:2 dengan 15 % AB.



**Gambar 4. 12** Hasil Analisa SEM 10 % AB setelah direndam larutan KMnO<sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO<sub>4</sub>: (a) 1:1 (b) 1:2, 15 % AB setelah direndam larutan KMnO<sub>4</sub> dengan perbandingan massa CNF : KMnO<sub>4</sub> (c) 1:1 (d) 1:2 pada suhu 300°C.

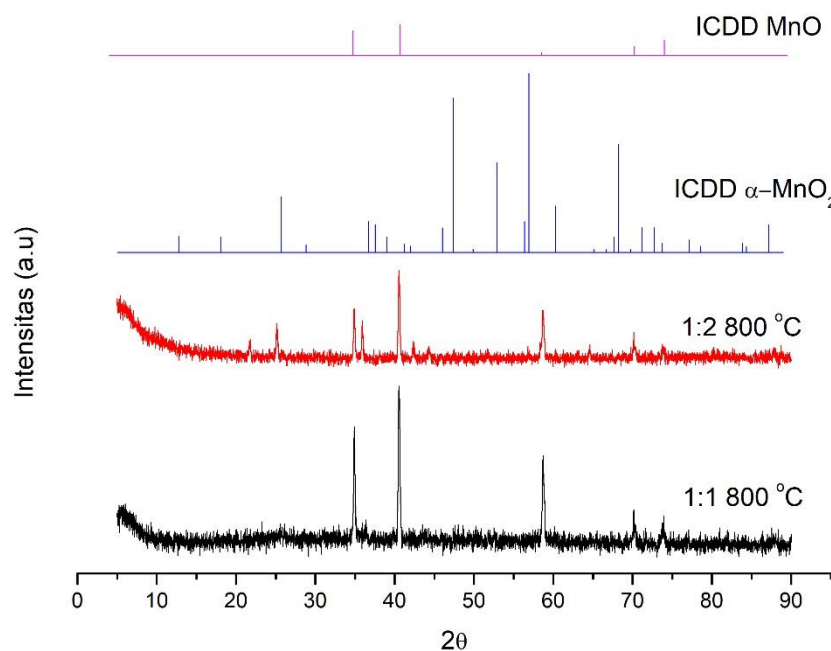
Pada gambar 4.10 menunjukkan pola XRD untuk variabel penambahan AB dan variasi perbandingan KMnO<sub>4</sub> yang ditambahkan disertai pemanasan pada 300 °C. Puncak difraksi berpusat pada nilai  $2\theta = 17,5^\circ$  dan  $25,2^\circ$  yang mengindikasikan adanya carbon [28] sedangkan pada nilai  $2\theta = 36,6^\circ$  dan  $44,4^\circ$  yang mengindikasikan keberadaan MnO<sub>2</sub> yang memiliki struktur ramsdellite [18].



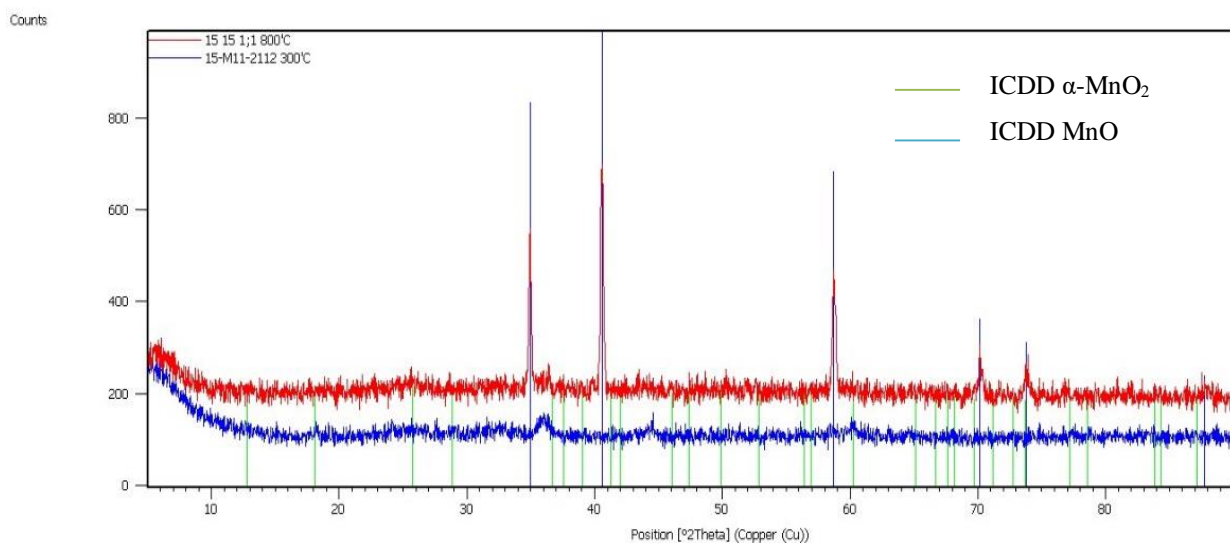
**Gambar 4. 13** Pola XRD dari : (a) 10 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:1 , (b) 10 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:2, (c) 15 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:1, (d) 15 % AB dengan CNF:KMnO<sub>4</sub> = 1:2 pada suhu 300 °C

Semua puncak yang mengindikasikan MnO<sub>2</sub> melebar dan intensitas lemah, hal tersebut adalah bentuk khas dari nanowhisker [27] . Namun demikian, hasil XRD telah memverifikasi keberadaan MnO<sub>2</sub> di empat variabel CNF / MnO<sub>2</sub>. Pola XRD yang diperoleh dari CNF / MnO<sub>2</sub> (1: 2) pada konsentrasi 15 % AB memiliki puncak yang lebih tajam daripada yang diperoleh konsentrasi 10 % AB pada CNF/MnO<sub>2</sub> (1: 2). Hal ini bersesuaian dengan hasil SEM pada gambar 4.11 yang bahwa kondisi optimum berada pada konsentrasi 15 % AB dengan CNF:MnO<sub>2</sub> 1:2.

Untuk mengetahui lebih lanjut apakah MnO<sub>2</sub> terbentuk pada permukaan CNF maka sampel 15% AB pada CNF/MnO<sub>2</sub> dengan perbandingan 1:1 da 1:2 dipanaskan kembali hingga suhu 800 °C pada kondisi aliran gas N<sub>2</sub>. Gambar 4.14 menunjukkan bahwa pada suhu 800 °C terdapat perubahan fasa. MnO<sub>2</sub> yang terbentuk pada saat suhu 300°C adalah tipe ramsdellite, namun pada suhu 800 °C yang terbentuk adalah tipe ramsdellite dan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ICDD 00-044-0141). Pola XRD menunjukkan pula peak dari MnO yang ditunjukkan pada  $2\theta = 35^\circ, 40,5^\circ; 58,7^\circ; 70,2^\circ; 73,9^\circ$ . Oleh karena itu suhu pemansan yang optimum yaitu pada suhu 300°C.



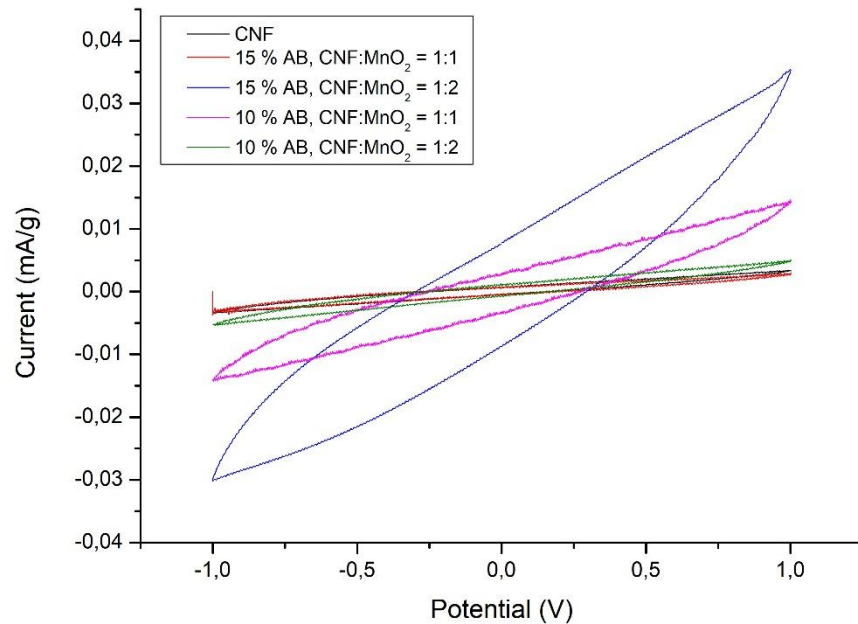
**Gambar 4. 14** Pola XRD pada konsentrasi 15 % AB dengan perbandingan CNF/MnO<sub>2</sub> 1:2 dan 1:1 pada suhu 800 °C



**Gambar 4. 15** Pola XRD perbandingan suhu pada konsentrasi 15 % AB dengan perbandingan CNF/MnO<sub>2</sub> 1:1

Untuk mengetahui performa elektrokimianya maka diperlukan analisa uji CV menggunakan *two split electrode*. Larutan elektrolit yang digunakan yaitu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O 1 M lalu skala potensial berada pada -1 sampai dengan 1 V dengan scan rate yang tetap yaitu 0,1 V/s. Gambar 4.16 menunjukkan CV plot dari CNF dan CNF/MnO<sub>2</sub> pada variasi perbandingan massa. Kurva yang dihasilkan sedikit

mendekati bentuk kotak tanpa adanya puncak redoks, yang mengindikasikan bahwa memiliki perilaku kapasitif yang ideal dengan reversibilitas yang tinggi.



**Gambar 4. 16** Plot CV dari CNF dan CNF/MnO<sub>2</sub> pada konstan scan rate 0,1 V/s dan rentang voltase -1 sampai dengan 1 V

Data kapasitansi disajikan pada tabel 4.1. Dari hasil tersebut kapasitansi yang dimiliki masih rendah namun adanya penambahan MnO<sub>2</sub> berhasil meningkatkan kapasitansi pada konsentrasi 15 % AB pada CNF/MnO<sub>2</sub> 1:2 pada suhu 300°C

**Tabel 4. 1** Kapasitansi dari variabel CNF dan CNF/MnO<sub>2</sub>

Variabel	Kapasitansi (μF/g)
CNF	27
15 % AB, CNF:MnO <sub>2</sub> = 1:1	32
15 % AB, CNF:MnO <sub>2</sub> = 1:2	231
10 % AB, CNF:MnO <sub>2</sub> = 1:1	36
10 % AB, CNF:MnO <sub>2</sub> = 1:2	29

Hal ini bersesuaian dengan hasil uji SEM dan XRD bahwa hasil yang terbaik pada konsentrasi 15 % AB pada CNF/MnO<sub>2</sub> (1:2). Pada gambar 4.12d bahwa pola XRD lebih kristalin. Pola XRD yang kristalin menunjukkan bahwa konduktivitas dari bahan tersebut, semakin kristalin sehingga luas permukaannya lebih besar dan area kontak pertukaran elektron akan lebih luas sehingga menambah konduktivitas suatu material.

Pada komposit CNF dari PVA/*Acetylene black* (AB) memiliki konduktivitas yang lemah karena kedua bahan memiliki beda konduktivitas antara PVA dalam bentuk nanofiber dan *Acetylene Black*. *Acetylene black* ialah *inorganic particle* yang susah terdispersi yang menyebabkan jarak aglomerat jauh. Karena mayoritas muatan dibawa oleh AB sehingga transfer elektron tidak maksimal jika jarak aglomerat yang jauh.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

1. *Pre-treatment* menggunakan iodine dengan cara penguapan berhasil digunakan untuk mempertahankan bentuk morfologi nanofiber setelah karbonisasi.
2. Parameter proses dalam *electrospinning* yaitu *relative humidity* dan konsentrasi larutan berperan penting dalam membentuk *nanofiber* dan didapatkan kondisi optimum.
3. Berdasarkan hasil uji SEM dan XRD  $\text{MnO}_2$  dapat dideposisikan pada permukaan *carbon nanofiber*.
4. Adanya penambahan  $\text{MnO}_2$  dapat menambahkan kapasitansi dari CNF komposit PVA/AB namun hanya dapat dimanfaatkan sebagai kapasitor bukan sebagai superkapasitor.

#### 5.2 Saran

1. Untuk mengetahui kemampuan *charge/discharge* maka memerlukan analisa baterai analyzer dimana didapatkan nilai kapasitansi gravimetrik.
2. *Relative Humidity* pada *chamber electrospinning* dapat dikontrol dengan cara menambahkan *saturated salt*
3. *Mangane(II)acetate* dapat ditambahkan pada saat pembuatan larutan dop, sehingga dapat mempersingkat step pembuatan *carbon nanofiber-MnO<sub>2</sub>*.

Halaman ini sengaja dikosongkan



## DAFTAR PUSTAKA

- [1] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, p. 2520, 2009.
- [2] D. Pech, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, 2010.
- [3] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, "Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 109–116, 2001.
- [4] Z. Xiong, X. Kong, Z. Guo, and J. Yu, "Poly ( ethylene terephthalate )/ Carbon Black Composite Fibers Prepared by Electrospinning," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 33, no. 9, pp. 1234–1244, 2015.
- [5] C. C. DeMerlis and D. R. Schoneker, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, no. 3, pp. 319–326, 2003.
- [6] A. Koski, K. Yim, and S. Shivkumar, "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning," *Materials Letters*, vol. 58, no. 3, pp. 493–497, 2004.
- [7] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, and J. H. Wendorff, "Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 16, no. 2–3, pp. 276–282, 2005.
- [8] S. Ramakrishna, K. Fujihara, Eong, T. Cheng Lim, and Z. Ma, *Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., 2005.
- [9] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003.
- [10] A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, "Taylor cone and jetting

- from liquid droplets in electrospinning of nanofibers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, pp. 4836–4846, 2001.
- [11] J. J. Feng and I. Introduction, “The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning,” *physics fluids*, vol. 14, no. 11, 2002.
- [12] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, “Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning,” vol. 4531, pp. 4531–4547, 2000.
- [13] S.K.Saxena, “Polyvinyl Alcohol (PVA),” in *Chemical and Technical Assessment*, 2004, vol. 1, no. 3, pp. 3–5.
- [14] T. Y. Chang, J.Y, D.Y. Godovsky, M.J. Han, C.M. Hassan, J.Kim, B.Lee, Y.Lee, N.A. Peppas, R.P. Quirk, *Biopolymers PVA Hydrogels Anionic Polymerisation Nanocomposites*, 153rd ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [15] C. D. Lokhande, D. P. Dubal, and O. S. Joo, “Metal oxide thin film based supercapacitors,” *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 3, pp. 255–270, 2011.
- [16] R. Cao, J. S. Lee, M. Liu, and J. Cho, “Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 7, pp. 816–829, 2012.
- [17] J. Yang, L. Zou, H. Song, and Z. Hao, “Development of novel MnO<sub>2</sub>/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology,” *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 199–206, 2011.
- [18] O. Ghodbane, J. L. Pascal, and F. Favier, “Microstructural effects on charge-storage properties in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical supercapacitors,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1130–1139, 2009.
- [19] X. Jin, W. Zhou, S. Zhang, and G. Z. Chen, “Nanoscale microelectrochemical cells on carbon nanotubes,” *Small*, vol. 3, no. 9. pp. 1513–1517, 2007.
- [20] M. Khayet, D. E. Suk, R. M. Narbaitz, J. P. Santerre, and T. Matsuura, “Study on Surface Modification by Surface-Modifying Macromolecules and Its Applications in Membrane- Separation Processes,” *Journal of Applied*

*Polymer Science*, vol. 89, no. 11, pp. 2902–2916, 2002.

- [21] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, “Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,” *Biotechnology Advances*, vol. 28, no. 3, pp. 325–347, 2010.
- [22] S. C. and A. S. and P. Supaphol, “Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibre mats filled with carbon black nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 14, p. 145705, 2007.
- [23] L. Ji, C. Saquing, S. A. Khan, and X. Zhang, “Preparation and characterization of silica nanoparticulate-polyacrylonitrile composite and porous nanofibers,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 8, p. 085605, Feb. 2008.
- [24] U. K. Fatema, A. J. Uddin, K. Uemura, and Y. Gotoh, “Fabrication of carbon fibers from electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers,” *Textile Research Journal*, vol. 81, no. 7, pp. 659–672, 2011.
- [25] S. Moulay, “Molecular iodine / polymer complexes,” vol. 33, no. 5, pp. 389–443, 2013.
- [26] S. He, C. Hu, H. Hou, and W. Chen, “Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets supported on cellulose based carbon papers for high-power supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 754–761, 2014.
- [27] X. Ma, P. Kolla, Y. Zhao, A. L. Smirnova, and H. Fong, “Electrospun lignin-derived carbon nanofiber mats surface-decorated with MnO<sub>2</sub> nanowhiskers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance,” *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 541–548, Sep. 2016.
- [28] X. Ma, H. Elbohy, S. Sigdel, C. Lai, Q. Qiao, and H. Fong, “Electrospun carbon nano-felt derived from alkali lignin for cost-effective counter electrodes of dye-sensitized solar cells,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 14, pp. 11481–11487, 2016.

Halaman ini sengaja dikosongkan

## BIOGRAFI PENULIS



Rizka Ayu Yuniar, dilahirkan di Klaten pada tanggal 23 Juni 1994. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara pasangan Bapak Haryanto dan Ibu Suswati.

Setelah lulus dari jenjang sarjana di Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Kalimantan pada tahun 2016 penulis melanjutkan pendidikan ke jenjang magister di Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh

Nopember. Penulis melakukan risetnya yang berjudul sintesis carbon-MnO<sub>2</sub> nanofiber dengan metode electrospinning di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, Departemen Teknik Kimia ITS. Penulis dapat dihubungi melalui email: [rizkaayuyuniar@gmail.com](mailto:rizkaayuyuniar@gmail.com)